

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete

VIZSGÁLATOK FLUORESZKÁLÓ OLDATOK ABSZORPCIÓS ÉS EMISSZIÓS
SZINKÉPEINEK A HATÁSPOK-FÜGGVÉNNYEL VALÓ KAPCSOLATÁRÓL,
különös tekintettel

A HATÁSPOK FELSŐ KORLÁTJÁNAK KÉRDÉSÉRE

Egyetemi doktori disszertáció

Farkas Éva
tanársegéd

Szeged

1968



Diss. B 126



Tartalomjegyzék

	Oldal
1.§. Bevezetés	1
I. <u>A hatásfok és a többi lumineszcencia-jellemző közötti összefüggések</u>	5
2.§. Az oldatok fluoreszcencia-jellemzői	5
3.§. A hatásfokra és a spektrumok kapcsolataira vonatkozó eddigi kísérleti eredmények rövid áttekintése	10
4.§. Oldatok fluoreszcencia-szinképe, abszorpció szinképe és hatásfoka közötti összefüggések, szimmetria relációk	16
5.§. A hatásfokra vonatkozó lumineszcencia-kinetikai vizsgálatok áttekintése	25
6.§. Az entrópia-törvény alkalmazása lumineszcencia folyamatokra	34
II. <u>Kísérleti módszerek és eredmények</u>	55
7.§. Az alkalmazott abszorpció és fluoreszcencia-emissziós spektrofotometriai eljárások	55
8.§. A hatásfok meghatározására szolgáló mérési módszer; a korábbi módszerek kritikai áttekintése	58

9.§. A vizsgált lumineszkáló rendszerek	
leírása	67
10.§. Mérési eredmények	69
11.§. A szimmetria-relációk érvényességének	
vizsgálata	75
12.§. Megjegyzések a mért hatásfok-függ-	
vényekkel kapcsolatban	83
13.§. Az energiahatásfokra vonatkozó korlát-	
függvények érvényességéről	86
III. 14.§. <u>Összefoglalás</u>	88
I r o d a l o m	91

1. §. Bevezetés

A fluoreszkáló oldatok vizsgálata már évtizedekkel ez előtt előtérbe került, mivel e vizsgálatok eredményei felvilágosítást adnak a molekulák és folyadékok szerkezetére, az oldatokban lejátszódó folyamatokra, az energiavándorlás mechanizmusára vonatkozóan, másrészt pedig egyes lumineszkáló anyagok – tulajdonságaik ismeretében – a gyakorlati életben is felhasználhatók.

A lumineszcencia-jelenségek vizsgálata gyakorlati szempontból öt lumineszcencia-jellemzőre terjed ki, nevezetesen az abszorpciós spektrumra, az emissziós spektrumra, a hatásfokra, a polarizációfokra és a csillapodási időre. Ene jellemzők mérésére különböző módszereket dolgoztak ki, amelyek segítségével ezek megbízhatóan meghatározhatók. Számos monográfia, többek között FÖRSTER /1/ és LJOVSIN /2/ monográfiája és a cikkek egész sora foglalkozik ezzel a témával. Meg kell azonban jegyezni azt, hogy a közvetlen méréssel meghatározott un. külső jellemzők nem tekinthetők – az abszorpciós spektrum kivételével – az oldatok valódi fluoreszcencia-jellemzőinek. A közvetlenül mért adatok ugyanis általában függenek az oldatot tartalmazó küvetta,

illetve a vizsgált oldatmennyeiség alakjától, méreteitől, a gerjesztési és megfigyelési viszonyoktól, tehát nem a fluoreszcencia-fénynek a keletkezés helyén fennálló viszonyaira vonatkoznak. A valódi vagy belső fluoreszcencia-jellemzők meghatározásánál figyelembe kell venni azt, hogy az egyes térfogatelemekből kibocsátott fluoreszcencia-fény a küvettából való kilépésig újra abszorbeálódhatik (reabszorpció), másrészt a reabszorpció következtében másodlagos (szekunder) lumineszcencia-emisszió léphet fel. Ez a hatás különösen akkor jelentős, amikor az oldat abszorpciós és emissziós spektruma nagymértékben átfedi egymást. Régóta ismeretesek olyan összefüggések, amelyekkel a mért jellemzők kiértékelésénél a reabszorpció hatása figyelembe vehető /1/. A szekunder fluoreszcencia hatását BUDO, KETSKEŰTY /3/, /4/ és munkatársaik vizsgálták meg részletesen, és egy fenomenológiai elmélet alapján megadták azokat az összefüggéseket, amelyekkel a szekunder lumineszcencia-korrekciónak elvégezhető, ill. azon feltételeket, amelyek mellett a szekunder lumineszcencia hatása elhanyagolható.

A lumineszcencia-kutatások a valódi fluoreszcencia-jellemzők meghatározása mellett természetesen kiterjednek a jellemzők elméleti értelmezésére is. Érdekes módon az utóbbi időben mindkét irányból előtérbe került a hatásfok, ill. a hatásfok gerjesztő fény hullámhosszától való függésének kérdése.

A hatásfokfüggvény értelmezése és meghatározása több szempontból fontosnak mondható. A hatásfokfüggvény menetét

ugyanis feltétlenül ismernünk kell a többi, valódi lumineszcencia-jellemző meghatározásához /4/, viszont a hatásfok értékét a szekunder lumineszcencia igen erősen befolyásolja, és így korrekció nélkül pontos következtetések levonására nem alkalmazható. Ezenkívül fontos szerepe van a lumineszcencia és az abszorpciós spektrumok kapcsolataira vonatkozó összefüggésekben, így például a módosított Sztjepanov-Nyeporent reláció is tartalmazza a hatásfokot.

Mint ismeretes, először VAVILOV /5/ vizsgálta részletesen a hatásfoknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függését, és az anti-stokesi tartományban a hatásfok rohamos csökkenését mutatta ki. Ezt később mások által végzett mérések is alátámasztották. Egyes nézetek szerint azonban ez a hatásfok-esés részben a lumineszkáló oldatban lévő szennyeződések és az oldatban képződő dimérek hatására jön létre, sőt egyes szerzők szerint az igen tiszta, híg (pl. 10^{-7} - 10^{-8} mol/l koncentrációju) oldatokban a hatásfok-esés nem is következik be. Ezt látszanak alátámasztani pl. Ljovsin és Szevesenko munkái is.

Ezen, egymásnak ellentmondó nézetek szükségszerűen felvetették azt a kérdést, hogy meg lehet-e adni tisztán elméleti megfontolásokkal a hatásfok felső korlátját. Erre vonatkozóan a régebbi termodinamikai megfontolások, mint pl. LANDAU-éi /6/, nem adtak kielégítő választ. Budó-Ketskemény és Ketskemény, valamint Mazurenko végeztek újabban ilyen irányban számításokat. Míg az előbbiek a termodinamikai számításokkal a hatásfokra oly felső korlátot adtak,

amely az eddig intézetünkben vizsgált esetekben valóban érvényesnek bizonyult, addig MAZURENKO /7/ arra a következtetésre jutott, hogy a termodinamika a hatásfok értékét nem korlátozza. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy nemcsak a közzétett kísérleti adatok, hanem az elméleti következtetések között is ellentétek látszanak fennforogni, a kérdéskör tanulmányozása tehát mindenképpen indokolt.

A disszertációban összefoglaljuk a hatásfokra, a hatásfok és a spektrumok kapcsolatára vonatkozó újabb elméleteket, és leírjuk ide vonatkozó kísérleti vizsgálatainkat is. A számításokkal nyert és a kísérleti eredmények összehasonlításával választ próbálunk adni a hatásfok anti-stokesi menetének kérdésére. Részletesen tárgyaljuk az erre vonatkozó termodinamikai megfontolásokat is.

Foglalkoztunk a fluoreszcencia-jellemzők igen kis koncentrációju oldatokban történő meghatározásával is. Az igen hig és az általában vizsgált töményebb oldatok fluoreszcencia-jellemzőinek összevetésével arra a problémára szeretnénk választ adni, hogy az általában tapasztalt anti-stokesi hatásfok-esést a vizsgált oldatok nagy koncentrációja okozza-e.

I. A hatásfok és a többi lumineszcencia-jellemző közötti összefüggések

2. §. Az oldatok fluoreszcencia-jellemzői

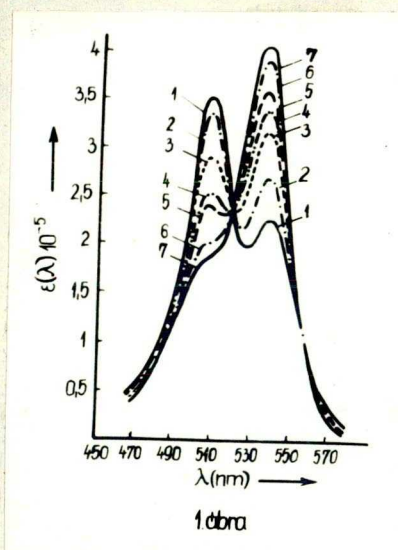
A lumineszkáló oldatokra vonatkozó ismereteink lényegében véve az öt fluoreszcencia-jellemző /8/ vizsgálatából származnak. Mivel a disszertáció három fluoreszcencia-jellemzőnek, az abszorpciós spektrumnak, az emissziós spektrumnak és a hatásfoknak egymás közötti kapcsolataival foglalkozik, megadjuk e mennyiségek definícióját, a későbbiekben is használandó jelöléseket, és kitérünk e három fluoreszcencia-jellemző olyan sajátosságaira, amelyeknek részletes vizsgálata nem célunk ugyan, de amelyekre megfontolásaink során tekintettel kell lennünk.

Az abszorpciós spektrum /8/: Abszorpciós spektrumon a fényelnyelésre jellemző k abszorpciós együttható hullámhossztól ($k(\lambda)$), ill. frekvenciától ($k(\nu)$) való függését értjük. Oldatok esetében gyakran az $\varepsilon(\lambda)$, ill. $\varepsilon(\nu)$ moláris dekadikus extinkció-koefficienst határozzák meg, amelynek az abszorpciós együtthatóval való kapcsolata a $k(\lambda) = 2,3026 \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot c_M$ egyenlettel írható le, ahol c_M az oldat mol/l-ben kifejezett koncentrációja.

A bonyolult molekulájú festékek oldatainak abszorpciós elektron-szinképe több széles sávból áll, amelyek közül a legnagyobb hullámhosszu a látható tartományba esik.

A hosszuhullámu sáv jellegzetessége az, hogy maximumától a rövidebb hullámhosszak felé haladva, enyhe, a hosszabb hullámok felé haladva pedig igen meredek esést mutat. Más oldatoknál ez a hosszhullámu sáv erősen csipkézett is lehet. (antracén). A kevésbé bonyolult molekulájú lumineszkáló anyagok oldatainak hosszhullámu abszorpciós sávja megközelítőleg szimmetrikus, harang-görbe alakú (l. pl. a ftalimidek oldatait).

A fluoreszkáló oldatok abszorpciós spektruma általában koncentrációtól függetlennek mutatkozik, több esetben megfigyelték azonban, hogy kb. 10^{-3} mol/l koncentrációju és ennél töményebb oldatok abszorpciós spektrumának alakja a kicsiny koncentrációk esetében észlelttől eltérő: a hosszhullámu sáv rövid hullámu-oldalán egy, a koncentráció növelésével egyre kifejezettebbé váló új sáv jelentkezik, amint az az 1. ábrán is jól látható /9/ (az 1-7 görbe az $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} mol/l koncentrációju rodamin 6 G abszorpciós spektru-



ma 95 % dioxán és 5 % kloroform keverékében). Ennek a sávnak a megjelenése az oldatban keletkező asszociátumoknak, diméreknek tulajdonítható.

A fluoreszcencia-spektrum /8/.

A lumineszcencia-emisszió spektrális eloszlásának jellemzésére az oldat ΔV térfogateleméből kisu-

gerzett fluoreszcencia-teljesítmény normált $f_e(\lambda)$, ill. $f_e(\omega)$ spektrális eloszlás függvényeit, vagy a ΔV -ből kisugárzott fluoreszcencia kvantumáram normált $f_q(\lambda)$, ill. $f_q(\omega)$ spektrális eloszlás függvényeit használjuk. A normálási feltevétel az, hogy a függvények argumentumaik szerinti integrálja 1-gyel legyen egyenlő. Gyakran elegendő azonban az egyszerűbben meghatározható $f/f_{\max}$, un. relatív fluoreszcencia-spektrumok ismerete.

A fluoreszcencia-spektrum alakjára vonatkozóan meg kell jegyezni, hogy az kismértékben függ a gerjesztő fény hullámhosszától, ettől azonban gyakran eltekintünk, pl. hatásfokmérésnél és szekunder lumineszcencia korrekciónál /4/. Az emissziós spektrum tág koncentráció-tartományban a koncentrációtól függetlennek mutatkozik, Viszonylag nagy koncentrációknál azonban több esetben megfigyelték egy új sáv megjelenését az emissziós spektrum hosszuhullámu részén, ugyanakkor az abszorpciós spektrum változatlan maradt. Ez a koncentrációs átcsapásnak /10/ nevezett jelenség úgy értelmezhető, hogy az új sáv megjelenését egy gerjesztett és egy gerjesztetlen monomérből álló kettős molekula emissziója okozza.

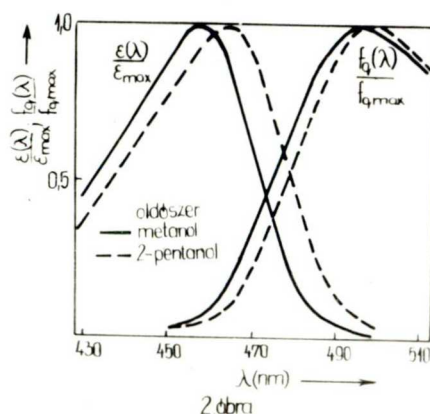
A spektrumok elhelyezkedésére érvényes a kvalitatív, tapasztalati LOMMEL-STOKES törvény /11/, amely szerint az emissziós szinkép maximuma az abszorpciós szinképhez képest a hosszabb hullámoknál helyezkedik el. Az emissziós spektrum és az abszorpciós spektrum hosszuhullámu sávja alakjukra nézve közelítőleg tükrörszimmetrikusak, és a festék egyedi tulajdonságaitól függő mértékben átfedhetik egymást, vagyis az e-

missziós szinkép nagyfrekvenciájú területének egy része egybeeshetik az abszorpciós szinkép kisfrekvenciájú területével. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy nem nagyon mély hőmérsékleten sem az alapállapot, sem a gerjesztett állapot magasabb vibrációs nívói nem üresek, ily módon kisfrekvenciájú gerjesztésre nagyfrekvenciájú emisszió is fel léphet. Az olyan $h\nu_0$ energiájú kvantum elnyelésével, ill. emissziójával történő - átmenetet, amelynek során a molekula vibrációs energiája gyakorlatilag változatlan, tiszta elektronátmenetnek nevezzük, ν_0 -t pedig tiszta elektronátmeneti frekvenciának. Mivel az abszorpció és emisszió mechanizmusa eltér egymástól ν_0 -nál kisebb, ill. nagyobb ν_g gerjesztő frekvenciák esetén, elnevezésben is meg szokás különböztetni a lumineszcencia e két típusát, és pedig stokesi-lumineszcenciáról beszélünk abban az esetben, ha $\nu_g > \nu_0$, és anti-stokesinek nevezzük a fluoreszcenciát, ha $\nu_g < \nu_0$. Munkánkban a továbbiakban ilyen értelemben használjuk ezen elnevezéseket.

Meg kell jegyeznünk még a szerves festékolatok spektrumaival kapcsolatban, hogy ezek - és a többi lumineszcencia-jellemző is - nemcsak a festékmolekulákra, hanem a festékolószer rendszerre is jellemzők. Természetesen döntő mértékben a festékmolekula sajátosságai határozzák meg ezen jellemzőket, de az oldószer ezeket kisebb-nagyobb mértékben befolyásolhatja, vagyis az oldószertől függhet az abszorpciós együttható értéke, a lumineszkálás hatásfoka, a polarizációs

fok, a spektrumok egymáshoz való viszonya és a spektrumok maximumhelye, amint az a 2. ábrán feltüntetett tripaflavin

metanolban és 2-pentanolban mért spektrumain is jól látható /12/.



Az oldószerhatások két csoportba oszthatók. a) Kémiai oldószerhatás: az oldatban asszociátumok, hidrogénhidak, molekula-vegyületek képződnek, tehát az oldott részek az oldószer-részecskékkel individuális

kölcsönhatásba lépnek, és ez okozza a lumineszcencia-jellemzők jelentős mértékű megváltozását. /9/. b) Fizikai oldószerhatás: a fluoreszcencia-jellemzők változása az oldószer makroszkópikus sajátságainak, a dielektromos állandónak és a törésmutatónak változásával hozható kapcsolatba /13/.

A lumineszcenciahatásfoka /8/: A lumineszcencia-hatásfokot kétféleképpen szokás definiálni, nevezetesen mint kvantumhatásfokot és mint energiahatásfokot. A lumineszkáló oldat kicsiny ΔV térfogatából Δt idő alatt a teljes térszögbe emittált kvantumok számának és a λ hullámhosszu, ill. ω frekvenciájú gerjesztő fényből Δt alatt ΔV -ben abszorbeált kvantumok számának hányadosát nevezzük kvantumhatásfoknak, és $\eta_q(\lambda)$ -val, ill. $\eta_q(\omega)$ -vel jelöljük ezeket. Ha a kvantumok száma helyett a definícióba azok energiáját helyettesítjük, akkor az $\eta_e(\lambda)$, ill. $\eta_e(\omega)$ energiahatásfok definícióját kapjuk. A kettő közötti kapcsolat:

$$\eta_e(\nu) = \eta_q(\nu) \frac{\bar{\nu}}{\nu} \quad (2,1)$$

ahol $\bar{\nu} = \int_0^{\infty} f_q(\nu) \nu \, d\nu$.

Gyakran nem szükséges a hatásfok abszolút értékének ismerete a jelenségeknek, pl. a hatásfok hullámhosszfüggésének vizsgálatához; ilyen esetekben csupán a relatív hatásfokfüggvényt, $\eta/\eta_{\max}$ -ot szokták meghatározni.

A hatásfok definíciója egy ΔV elemi térfogat által kibocsátott, ill. elnyelt kvantumok számára vonatkozik, ezért a valóságos esetekben, nagyobb oldatmennyiségek vizsgálatánál a reabszorpció és a szekunder lumineszcencia hatását feltétlenül figyelembe kell venni.

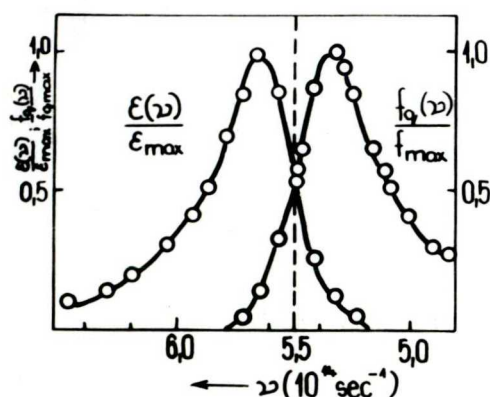
A hatásfokfüggvény menetének vizsgálatára, valamint az ezzel kapcsolatos problémákra a későbbiekben térünk ki.

3.3. A hatásfokra és a spektrumok kapcsolataira vonatkozó eddigi kísérleti eredmények rövid áttekintése

A lumineszkáló oldatok abszorpciós és emissziós spektrumai közötti kapcsolat legszembetűnőbb megnyilvánulása az, hogy a rezgésszám függvényében ábrázolt spektrumok görbéi egy, a rezgésszám-tengelyre huzott merőlegesre vonatkozólag tükörszimmetrikusak (3. ábra). Ezt az ún. tükörszimmetria-szabályt először LJOVSIN /2/ fogalmazta meg a sokoldalu és rendszeres kísérleti vizsgálatai alapján. BLOHINCEV /14/ adta meg e szabály megalapozottabb értelmezését. Szerinte nem

az $\varepsilon(\nu)$ és $f_q(\nu)$ spektrumoknak, hanem az $\varepsilon(\nu)/\nu$, ill. $f_q(\nu)/\nu^3$ függvényeknek kell szimmetriát mutatniuk:

$$\frac{f_q(\nu_e)}{\nu_e^3} = \text{const} \cdot \frac{\varepsilon(\nu_a)}{\nu_a} ; \quad \nu_e = 2\nu_0 - \nu_a \quad (3,1)$$



3. ábra

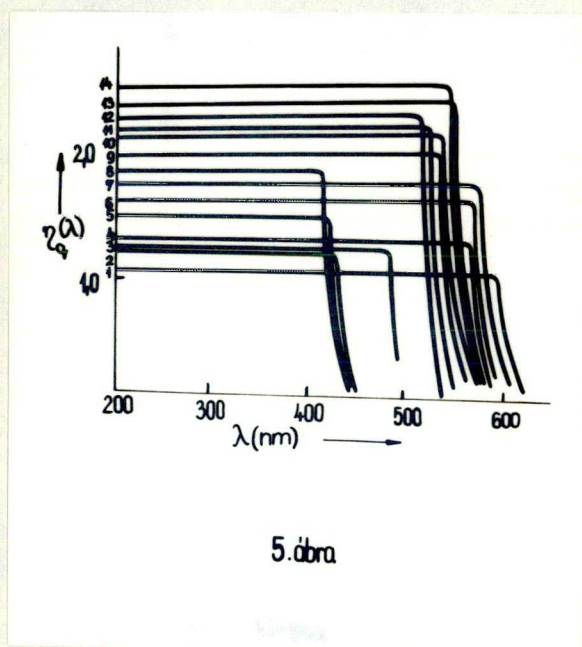
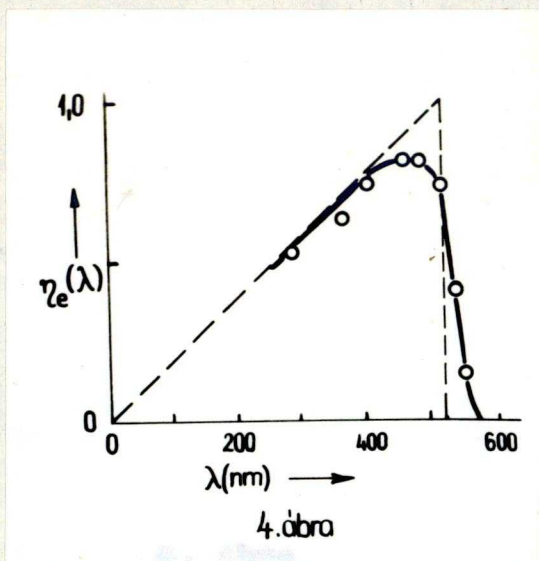
ahol ν_0 a tükrörfrekvencia.

A konstans szorzó független a frekvenciától.

Az említett szimmetria-szabályok érvényességének területe a kísérleti adatok alapján meglehetősen korlátozottnak mondható; a szabály elfogadható pontossággal általában csak a tükrörfrekvencia közelében teljesül /15/.

Sztyepanov 1957-ben az abszorpciós és emissziós szinképek között újabb összefüggést talált, eme összefüggéssel a későbbiekben fogunk foglalkozni.

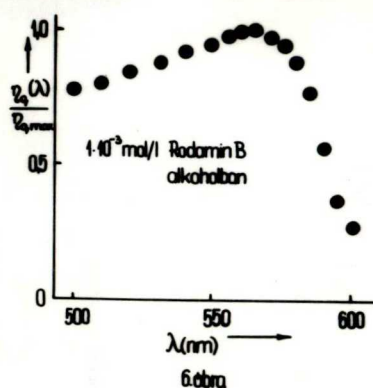
Az oldatok fluoreszcencia-hatásfokának a gerjesztő fény hullámhosszától való $\eta_e(\lambda)$ függését már az 1920-as években több szerző vizsgálta. VAVILOV végzett először részletes kísérleti vizsgálatokat ezen összefüggés meghatározására /5/. Vavilovnak a 4. ábrán bemutatott méréseiből látható, hogy az abszorpciós szinkép rövidhullámu részén a hullámhossz növelésével az η_e energiahatásfok a gerjesztő fény hullámhosszával egyenesen arányos, majd egy szűk szakaszon közelítőleg konstans, és ezután – az abszorpciós és emisszi-



ős szinképek átfedésének tartományában – rohamosan csökken. (Vavilov-törvény). Több szerző különböző anyagokon végzett vizsgálatai hasonló eredményt mutattak. A Vavilov által vizsgált alkalikus fluoreszcein oldat hatásfokára Jablonski a fentivel csaknem megegyező eredményt kapott. Számos anyag kvantumhatásfokát mérte meg SZOLOMIN /16/, az ő méréseinek eredményei láthatók az 5. ábrán. (Az egyes görbék: 1. rodamin B, 2. eszkulin, 3. uránüveg, 4. bengáli vörös, 5. β -naftol, 6. rodamin savas közegben, 7. szulforodamin, 8. kininbisszulfát, 9. benzoflavin, 10. eozin, 11. tripaflavin, 12. fluoreszcein, 13. akridin, 14.

eritrozín.) Az ötvenes években a fotoelektromos mérési módszerek kidolgozásával lehetővé vált a hatásfokfüggvények menetének pontosabb vizsgálata, és a hatásfokfüggvény menetét is befolyásoló reabszorpció és szekunder lumineszcencia ha-

tásának figyelembevétele. ALJENCEV /17/ vizsgálatai és az intézetünkben /18/ végzett vizsgálatok szerint a Vavilov-törvény nem tekinthető általános érvényűnek, egyrészt a kvantumhatásfok függvények stokesi ága ugyanis emelkedik egy kissé a hullámhossz növelésével (6. ábra), másrészt a



hatásfok letörésének helye, és a ω_0 frekvencia közötti különbség is anyagonként változó.

A hatásfok és a spektrumok hőmérsékleti függésének kérdésével kapcsolatban HEVESI és KOZMA /19/ végeztek az utóbbi időben vizsgálatokat. Eredményeik szerint a hő-

mérséklet növelésével a vizsgált lumineszkáló rendszer abszorpciós együtthatójának értéke a maximum környékén általában csökken, megváltozik az emissziós spektrum alakja is, és ezzel egyidejűleg a hatásfokfüggvény anti-stokesi ága kevésbé meredekké válik. A változás mértéke erősen függ a vizsgált rendszertől. Az említett szerzők, annak feltételezésével, hogy mind az aktív, mind az inaktív abszorpcióhoz tartozó abszorpciós együttható értéke az anti-stokesi tartományban exponenciálisan csökken, e tartományban a hatásfok hőmérsékleti függésének leírására az

$$\eta = \frac{A}{C + e^{m(\omega_0 - \omega)}} \quad (3,2)$$

formulát találták. Itt ω_0 a spektrumok metszéspontjához

tartozó frekvencia, A és C pedig konstansok, amelyeket a szobahőmérsékleten mért hatásfok-görbe két pontjához való illesztés útján határoztak meg, $m \approx h/2kT^*$, ahol h a Planck-állandó, k a Boltzmann-állandó, T^* az oldat abszolút hőmérséklete. Az ily módon számított és a mért hatásfokfüggvények jó egyezést mutattak.

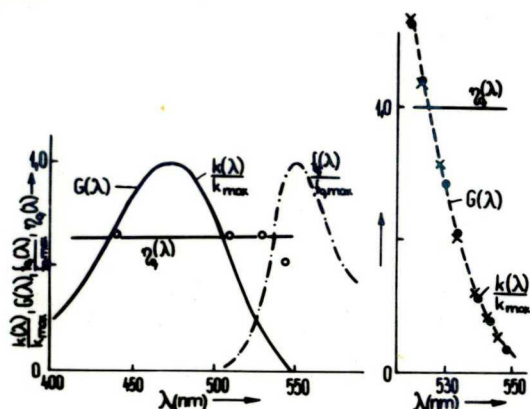
A koncentráció növelésével a hatásfok általában csökken; ez a koncentrációs kioltás /1/. TÖRÖK /20/ vizes fluorescein oldatokon újabban végzett vizsgálatai megerősítették azt a korábban is felismert törvényszerűséget /8/, hogy az abszolút kvantumhatásfok értéke kb. 10^{-3} mol/l koncentrációtól kezdve rohamosan csökken, és ez a változás a következő összefüggéssel adható meg:

$$\eta_c(\lambda) = \eta(c_M)_{\max} \cdot \eta^*(\lambda) , \quad (3,3)$$

vagyis egy c_M koncentrációju oldat abszolút hatásfoka megadható egy, csak a koncentrációtól és egy, csak a hullámhossztól függő tényező szorzataként. A hatásfoknak ezen összefüggéssel leírt koncentrációfüggése kapcsolatban állhat a dimérképződéssel, de valószínűleg fontosabb szerepet játszik a szorosabb értelemben vett dinamikus koncentrációs kioltás.

A hatásfok hullámhossz-függésével kapcsolatos vizsgálatok - mint ez a fentiekből is látható - általában azt mutatták, hogy a hatásfokfüggvény menete, legalábbis közelítőleg, a Vavilov által leírtak felel meg. Ezzel szemben az utóbbi időben néhány szerző, igen hig és igen tiszta ol-

daton végzett hatásfok-mérések alapján, olyan következtetésre jutott, hogy a hatásfok anti-stokesi esése nem szükségképpen következik be. Ilyen eredményt közölt BORISZEVICS /21/, valamint GURINOVICS, KRUGLIK és SZEVCSENKO /22/. A 7. ábrán



7. ábra

a /22/-ben közölt – benzolban oldott 3,6-tetrametil-diamino-N-metilftalimid-ra vonatkozó – eredményeket tüntetjük fel. Az ábrán látható, hogy az azonos magasságúnak rajzolt $\eta(\lambda)/\eta_{\max}$ és $G(\lambda)$ gerjesztési szintkép azonos lefutású, tehát $\eta_q(\lambda)$ konstans. (Az anti-

-stokesi hullámhossz-tartomány ötszörös nagyítása az ábra jobb oldalán.) Az idézett szerzők szerint az $\eta(\lambda)$ anti-stokesi csökkenése a vizsgált anyagok nem kielégítő tisztaságának tulajdonítható, pontosabban szólva annak, hogy a nem eléggé hig lumineszkáló oldatokban olyan lumineszcenciára nem képes dimérek keletkezhetnek, amelyek a monomérek anti-stokesi tartományában abszorbeálódnak, és ott a hatásfok csökkenését idézik elő.

A hatásfok-mérések ezen ellentétes eredményei miatt szükségesnek látszik egyrészt az erre vonatkozó elméletekből meghatározható, és a mért hatásfokfüggvények összehasonlítása, másrészt a mérések igen hig oldatokra történő kiterjesztése. Ez a probléma önmagában véve is igen érdekes,

de külön jelentőséget ad ennek az, hogy igen sok elméleti meggondolásban feltételezték - legalábbis közelítőleg - , a Vavilov-törvény érvényességét. Amennyiben a törvény valóban nem érvényesülne, az említett elméleti eredmények korrekcióra szorulnának.

4.5. Oldatok fluoreszcencia-szinképe, abszorpciós szinképe és hatásfoka közötti elméleti összefüggések, szimmetria relációk

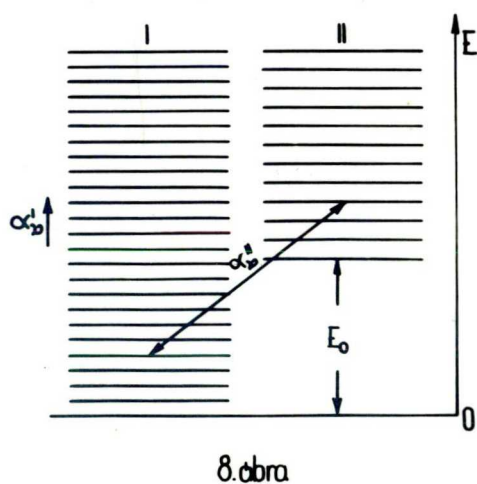
A fluoreszcencia-jellemzők közötti kapcsolatok vizsgálata szempontjából igen jelentős a SZTYEPANOV által levezetett

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = D \nu^3 e^{-h\nu/kT} \quad (4,1)$$

összefüggés /23/. Itt $f_e(\nu)$ az emissziós energiaspektrum, $k(\nu)$ az abszorpciós spektrum, h , ill. k a Planck-, ill. a Boltzmann-állandók, D pedig egy ν -től független konstans. Ezt az egyenletet Sztjepanov általános érvényűnek tartotta, abban az esetben, ha az oldat fluoreszcenciára képes molekulái a gerjesztett állapot élettartama alatt a T hőmérséklethez tartozó eloszlási függvény szerint oszlanak el a vibrációs szinteken, és ha az alapállapot alnívói közti tiszta vibrációs optikai átmenetek hatása elhanyagolható. Különös jelentőséget ad a (4,1) egyenletnek az, hogy a benne szereplő D konstans - amint azt Nyeporent kimutatta - magában

foglalja a τ csillapodási időt is. A (4,1) egyenlet érvényességének feltételeit igen részletesen vizsgálták KETSKE-MÉTY és munkatársai, és azt találták, hogy az egyenlet jobb oldalának a D konstans mellett még az $\eta_q(\omega)$ hatásfokot is tartalmaznia kell. A Sztjepanov-egyenlet így módosított formája a hatásfokkal és a spektrumok szimmetriájával kapcsolatban további meggondolásra adott lehetőséget. Mivel a későbbiekben részben éppen eme összefüggések érvényességének vizsgálata a célunk, röviden tárgyaljuk azokat a feltételeket és meggondolásokat, amelyek alapján (4,1)-hez eljuthatunk /8/.

Tegyük fel, hogy a vizsgált oldat csak egy lumineszkáló anyagot tartalmaz, optikailag homogén és izotrop, fényabszorpciója követi a Lambert-Bouguer törvényt, a fényabszorpció egészében a lumineszcenciára képes molekulákra vezethető vissza, és az oldat fluoreszcenciája a Sztjepanov-féle termsémával jellemezhető (8. ábra).



Termodinamikai egyensúly esetén - ez a szokásos gerjesztő intenzitások mellett feltételezhető - az oldat belsőjében a hőmérsékleti sugárzás $\tilde{Q}_\omega$ specifikus intenzitása szobahőmérsékleten, a látható tartományban a

$$\tilde{Q}_\omega = \frac{n^2 h \omega^3}{c^2} e^{-h\omega/kT} \quad (4,2)$$

egyenlettel adható meg /24/, ahol n az oldat törésmutatója, c a fénysebesség. Az oldat Planck-féle ε_{ν} emissziós koef-ficiense és α_{ν} abszorpciós koeficiense ($\alpha_{\nu} \equiv k(\nu)$) közti összefüggést pedig a

$$\tilde{Q}_{\nu} = \frac{\varepsilon_{\nu}}{\alpha_{\nu}} \quad (4,3)$$

Kirchhoff-törvény fejezi ki.

Az α_{ν} és ε_{ν} - a mikroszkopikus reverzibilitás elvének és a kényszerített emisszió elhanyagolhatóságának feltétele-zése mellett - itt nem részletezett megfontolások alapján két részre bontható:

$$\alpha_{\nu} = \alpha'_{\nu} + \alpha''_{\nu}, \quad \text{és} \quad \varepsilon_{\nu} = \varepsilon'_{\nu} + \varepsilon''_{\nu}, \quad (4,4)$$

ahol α'_{ν} és ε'_{ν} az I alapállapot alnívói közti átmenetekhez, α''_{ν} és ε''_{ν} az alap- és gerjesztett-állapot közti átmenetekhez tartoznak. Az említett mennyiségek között fennáll az

$$\frac{\varepsilon_{\nu}}{\alpha_{\nu}} = \frac{\varepsilon'_{\nu}}{\alpha'_{\nu}} = \frac{\varepsilon''_{\nu}}{\alpha''_{\nu}} = \tilde{Q}_{\nu} \quad (4,5)$$

reláció. Feltételezve továbbá, hogy lumineszcencia-gerjesz-tésre csak az α''_{ν} átmenetek vezetnek, azaz fluoreszcencia-emisszióknak a II-I spontán átmenetek felelnek meg, továbbá hogy a lumineszcencia gerjesztésekor a gerjesztett állapot alnívóin egyensúlyi eloszlás valósul meg, az $f_e(\nu)$ fluoresz-cencia energiaspektrum arányos ε''_{ν} -vel, amiből következik, hogy

$$\tilde{Q}_{\nu} \propto \frac{f_e(\nu)}{\alpha''_{\nu}} \quad (4,6)$$

Annak a valószínűsége, hogy egy ν frekvenciájú foton elnyelésével egy molekula gerjesztett állapotba jut

$$\eta^*(\nu) = \frac{\alpha_{\nu}''}{\alpha_{\nu}} ; \quad (4,7)$$

az $\eta^*(\nu)$ csak egy konstans szorzóban különbözik az $\eta_q(\nu)$ kvantumhatásfoktól.

(4,6)-ból (4,2) és (4,7) felhasználásával végeredményben az

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = d \eta^*(\nu) n^2(\nu) \nu^3 e^{-h\nu/kT} \quad (4,8)$$

összefüggéshez jutunk, amely, ha $n(\nu)$ és $\eta^*(\nu)$ konstans, az eredeti (4,1) Sztjepanov-féle egyenletbe megy át.

Ha a (4,8) egyenletet

$$\eta_q(\nu) = \text{const} \frac{f_e(\nu)}{\epsilon_{\nu}} = \text{const} \frac{f_q(\nu)}{W_q^T(\nu)} \quad (4,9)$$

alakba írjuk, jól látható, hogy az $\eta(\nu)$ hatásfokfüggvény a T hőmérsékletű oldat fluoreszcencia-spektrumának és ugyanazon oldat W_q^T hőmérsékleti sugárzási spektrumának hányadosával arányos. (4,8) és (4,9) a Sztjepanov egyenlet Ketskémty és munkatársai által általánosított formái.

Néhány további feltétellel a (4,8)-ban szereplő d konstans értéke is meghatározható, az így nyert ún. módosított Sztjepanov-Njeporent reláció a következő

$$f_q(\nu) = \frac{8\pi n^2 \tau}{c^2 N \eta_{q, \max}^2} \eta_q(\nu) k(\nu) \nu^2 e^{h(\nu-\nu_0)/kT}, \quad (4,10)$$

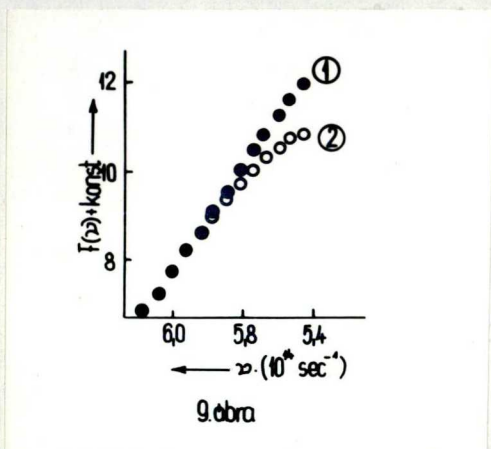
ahol N az 1 cm^3 -ben oldott lumineszkáló molekulák száma,

ν_0 a tiszta elektronátmenet frekvenciája.

A módosított Sztjepanov-reláció érvényességét meg lehet nézni sok esetben vizsgálták. Az ellenőrzésnek legegyszerűbb módja az, hogy (4,8)-ból logaritmus-képzéssel kapott

$$F(\nu) = \ln k(\nu) + \ln n_q(\nu) + 2 \ln \nu - \ln f_q(\nu) = \frac{h\nu}{kT} - \ln C \quad (4,11)$$

függvényt ν függvényében ábrázoljuk. Abban a frekvencia-intervallumban, ahol a reláció teljesül, $F(\nu)$ -nek h/kT hajlásszögű egyenest kell adnia. Ez a vizsgált esetekben általában

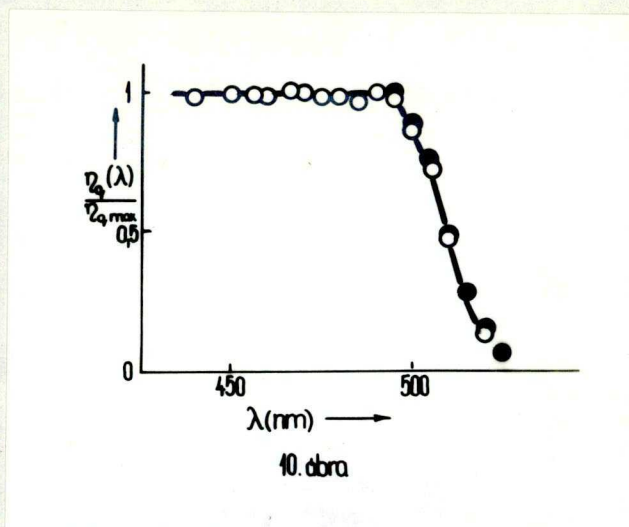


igen jól teljesül (l. a 9. ábrán az 1 görbét), szemben az eredeti Sztjepanov-féle összefüggésből adódó $F(\nu) = \ln k(\nu) + 2 \ln \nu - \ln f_q(\nu) = \frac{h\nu}{kT} - \ln C$ függvénnyel, amely az anti-stokesi tartományban az egyenestől erősen elhajlik (l. a 9. ábrán a 2 görbét) /18/.

A (4,11) alapján kapott egyenes meredekségéből a T meghatározható. Az így számított, ún. "effektív" T^* hőmérséklet általában nagyobb vagy egyenlő a vizsgált oldat T hőmérsékleténél. ALJENCEV szerint T^* -nak T -tól való eltérése azzal értelmezhető, hogy a gerjesztett állapotban a molekuláknak a vibrációs szinteken a $T^*(>T)$ hőmérséklet szerinti eloszlása jöhet létre, ha az energiafeleslegnek a környezetbe való vándorlása a gerjesztett állapot átlagos időtartama alatt nem tud végbemenni. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy kioltott oldatok esetén a

kioltókoncentráció növekedésével, amikor is az átlagos élettartam csökken, T^* nő, amint azt az intézetünkben végzett vizsgálatok is mutatják /25/. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a T^* meghatározásának hibája több százalék lehet még abban az esetben is, ha (4,11)-ben igen gondosan mért, korrigált spektrumokat használunk fel. A fellépő hiba oka egyebek között az lehet, hogy igen erősen befolyásolhatja T^* értékét az oldatban esetleg jelenlévő, a vizsgált festék optikai tulajdonságától kissé eltérő tulajdonságu szennyező anyag, vagy dimér /26/.

A (4,8) ellenőrzésének más módja a (4,9) egyenletből számítható és a mért hatásfokfüggvények összehasonlítása.



A 10. ábrán példaként bemutatjuk a tripaflavin (4,9) alapján számított hatásfokfüggvényét (teli körök) és a mért hatásfokfüggvényét (üres körök) /15/. A vizsgált anyagok többsége az ábrán látható jó egyezést mutatja. Ez nemcsak a (4,8) érvényes-

ségét látszik igazolni, hanem azt is, hogy az oldatok kvantumhatásfoka az anti-stokesi tartományban valóban csökken.

DOMBI, KETSKEMÉTY és KOZMA /27/ a Blohincev-féle szimmetria-reláció és a módosított Sztjepanov-összefüggés vizsgálata alapján arra a megállapításra jutottak, hogy a szim-

metria-reláció nem $k(\omega')$ és $f_q(\omega)$, hanem $k(\omega') \eta(\omega') = k_{akt}(\omega')$ un. aktiv abszorpció szinkép és $f_q(\omega)$ között áll fenn:

$$\frac{f_q(\omega)}{\omega^3} = \text{const} \frac{k_{akt}(\omega')}{\omega'}, \quad \omega' = 2\omega_0 - \omega, \quad (4,12)$$

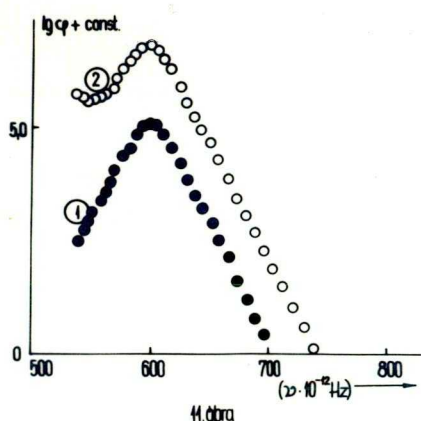
ahol ω_0 a tükrörfrekvencia. (4,12)-ből és a módosított Sztjepanov-relációból adódik, hogy az aktiv abszorpció spektrum

$$k_{akt}(\omega) = A \omega e^{h\omega/2kT} \varphi(\omega), \quad (4,13)$$

az emissziós spektrum pedig

$$f_q(\omega) = B \omega^3 e^{-h\omega/2kT} \varphi(\omega) \quad (4,14)$$

alakban írható fel. Könnyen belátható, hogy a $\varphi(\omega)$ függvénynek a ω_0 tükrörfrekvenciára szimmetrikusnak kell lennie.



A (4,13)-és (4,14)-ből számított $\varphi(\omega)$ függvények maximumhelyéből meghatározott ω_0 értékek jó egyezést mutatnak - az eltérés általában 1 %-on belül van - és közel azonosak a Blohincev-relációból adódó ω_0 értékkel, amint azt a későbbiekben látni fogjuk. Ha a (4,13)-ban $k_{akt}(\omega)$ helyett $k(\omega)$ -t

írunk, a számított $\varphi(\omega)$ (1. 11. ábra 2. görbe) asszimmetriát

mutat, szemben a $k_{akt}(\nu)$ felhasználásával nyert $\varphi(\nu)$ függvényvel (1. 11. ábra 1 görbe), amely viszonylag széles frekvenciatartományban szimmetrikus. Ha mármost a (4,12)-be a konstans értékét beírjuk /1/, /28/

$$\frac{f_q(\nu)}{\nu^3} = \frac{8\pi n^2 \tau}{c^2 N \eta_{q, max}} \frac{k(\nu') \eta_q(\nu')}{\nu'} , \quad (4,15)$$

akkor a (4,10) felhasználásával $f_q(\nu)$, ill. $k(\nu) \eta(\nu)$ eliminálásával (ν és ν' felcserélése után) két egyszerű szimmetria-reláció adódik /15/:

$$\frac{k(\nu) \eta_q(\nu)}{\nu} e^{-h\nu/2kT} = \frac{k(\nu') \eta_q(\nu')}{\nu'} e^{-h\nu'/2kT} , \quad (4,16)$$

és

$$\frac{f_q(\nu)}{\nu^3} e^{h\nu/2kT} = \frac{f_q(\nu')}{\nu'^3} e^{h\nu'/2kT} . \quad (4,17)$$

Ene egyenletekből jól látható, hogy ha ismerjük a $k(\nu) \eta(\nu) / \eta_{max}$ aktiv abszorpciós spektrumot vagy az $f_q(\nu)$ emissziós spektrumot ν_0 -nál kisebb (nagyobb) frekvenciákra, akkor a kérdéses spektrum a ν_0 -nál nagyobb (kisebb) frekvenciákra is meghatározható:

$$f_q(\nu) = f_q(\nu') \frac{\nu^3}{\nu'^3} e^{h(\nu'-\nu)/2kT} . \quad (4,18)$$

(4,16)-ból célszerűbb a hatásfokot kifejezni, mivel $k(\nu)$ viszonylag könnyen mérhető:

$$\eta_q(\nu') = \eta_q(\nu) \frac{k(\nu)}{k(\nu')} \frac{\nu'}{\nu} e^{-h(\nu-\nu_0)/2kT} . \quad (4,19)$$

Ha $\eta_q(\nu)$ -ról feltételezzük, hogy a $\nu > \nu_0$ tartományban konstans – ez sok esetben legalábbis közelítőleg teljesül – akkor $\nu' \leq \nu_0$ -ra egyedül az abszorpciós spektrum meghatározza a hatásfokfüggvényt. Ezen összefüggés érvényességét saját mérési eredményeinken fogjuk megvizsgálni. (4,18) és (4,19) összefüggések természetesen csak abban a frekvenciatartományban érvényesek, amelyben (4,12) teljesül, amennyiben a kísérleti eredményekkel egyező eredményt adnak, az nemcsak a fenti megfontolások helyességének, hanem a hatásfok-esés anti-stokesi tartományban való bekövetkezésének alátámasztására is szolgálhat.

Meg kell még említenünk, hogy $\eta_q(\nu')$ (4,12)-ből közvetlenül is kifejezhető:

$$\eta_q(\nu') \propto \frac{f_q(\nu) / \nu^3}{k(\nu') / \nu'} \equiv g(\nu') , \quad (4,20)$$

tehát η_q elvileg eme összefüggés alapján is meghatározható. Ez a módszer azonban eléggé pontatlan – hiszen az összehasonlítás lényegében a görbék igen meredek szakaszán, ν_0 -tól meghatározott távolságokban való leolvasás alapján történik – így nem is várhatjuk, hogy $g(\nu')$ és $\eta_q(\nu')$ jól egyezzenek, viszont $g(\nu')$ -vel igen jól szemléltethető az a frekvenciatartomány, amelyben a Blohincev-reláció teljesül.

5.5. A hatásfokra vonatkozó lumineszcencia-kinetikai
vizsgálatok áttekintése

A sokatomos molekulák spektroszkópiai tulajdonságainak leírása olyan formulákkal, amelyek az egyes esetekre vonatkozóan konkrét számítások elvégzését tennék lehetővé, bonyolult és gyakorlatilag kivihetetlen. Ahhoz, hogy a molekulán belül lejátszódó folyamatokról szemléletes képet nyerjünk, a molekulát viszonylag egyszerű modellel kell helyettesítenünk. Az abszorpció és a lumineszcencia-emisszió folyamata sok esetben jól nyomon követhető a SZTYEPANOV által ajánlott két elektron-energiaszintes termrendszer felhasználásával, és ez a modell alkalmasnak látszik arra is, hogy a hatásfokfüggvény anti-stokesi ágának esését értelmezni tudjuk /29-31/ (viszont kibővítésre szorul pl. a foszforeszcencia jelenségek tárgyalásánál).

Az egyszerűség kedvéért tekintsük először – a Sztjepanov-féle modell alapulvételével – a molekula I alap, ill. a II első gerjesztett elektronállapotához tartozó j-edik, ill. i-edik vibrációs szintet. Legyen n_j a j-edik, n_i az i-edik szinten lévő molekulák száma, és érje a rendszert u_{ji} spektrális sűrűségű ω_{ji} frekvenciájú gerjesztő sugárzás. Ebben az esetben az i és j szintek közötti átmenetek folytán az egységnyi idő alatt abszorbeált energia

$$W_{ji}^{absz} = B_{ji} u_{ji} n_j h \omega_{ji} \quad , \quad (5,1)$$

és az ugyanezen idő alatt emittált energia

$$W_{ji}^{em} = (A_{ij} n_i + B_{ij} u_{ji} n_i) h\nu_{ji} \quad (5,2)$$

Itt B_{ji} az abszorpció, A_{ij} a spontán, B_{ij} a kényszerített emissziós Einstein-féle koefficiens. Mivel a kényszerített emisszió és a hőmérsékleti sugárzás a lumineszcencia-emissziót és az ezt kiváltó abszorpciót szükségképpen kíséri, de a lumineszcencia szempontjából a lumineszcencia Vavilov-féle definíciója értelmében hatástalan, e hatások kiszámításánál ezeket figyelembe kell venni. E célból tekintsük először a fenti rendszert termodinamikai egyensúly állapotában levőnek – legyen ez esetben $\bar{n}_j$ a j -edik szinten, $\bar{n}_i$ az i -edik szinten levő molekulák száma, és jelöljük u_{ji}^0 -vel a rendszer hőmérsékletéhez tartozó üregsugárzás spektrális sűrűségét – akkor felírhatjuk az $i \rightarrow j$ és $j \rightarrow i$ átmenetekre vonatkozóan az

$$\bar{n}_j B_{ji} u_{ji}^0 = A_{ij} \bar{n}_i + B_{ij} u_{ji}^0 \bar{n}_i \quad (5,3)$$

egyenlőséget. Ha viszont a rendszert u_{ji} sűrűségű gerjesztő fény éri, ekkor az $i \rightarrow j$ átmenetek száma, egységnyi idő alatt, $A_{ij} \bar{n}_i + B_{ij} \bar{n}_i u_{ji}^0$. Mivel lumineszcencián definíció szerint a rendszer hőmérsékleti sugárzásán felüli többletsugárzást értjük, ebből ki kell vonnunk $B_{ji} u_{ji}^0 \bar{n}_j$ számú átmenetet, így módon a lumineszcenciára vezető $i \rightarrow j$ átmenetek száma

$$A_{ij} \bar{n}_i + B_{ij} \bar{n}_i u_{ji}^0 - B_{ji} u_{ji}^0 \bar{n}_j$$

Felhasználva az általános érvényűnek tekinthető $B_{ji}/B_{ij} =$

= g_i/g_j összefüggést (g_i és g_j a megfelelő szintek statisztikai súlya), és feltételezve azt, hogy a gerjesztő fény intenzitása kicsiny, ezért nem változik meg lényegesen a j -edik szinten lévő molekulák száma, vagyis $\bar{n}_j = n_j$. Így az egységnyi idő alatt kibocsátott lumineszcencia sugárzás W_{ij}^{lum} energiája a

$$W_{ij}^{lum} = A_{ij} n_i h\nu_{ij} - B_{ji} u_{ji}^c \left[n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right] h\nu_{ij} \quad (5,4)$$

egyenlettel adható meg.

A rendszer által egységnyi idő alatt abszorbeált energiát (5,1) adja meg, eme energiából $B_{ji} n_i u_{ji}^c h\nu_{ji}$ rész kényszerített emissziót vált ki - amely lényegében negatív abszorpciónak tekinthető - ezért (5,1)-ből le kell vonnunk,

$$W_{ji}^{absz} = B_{ji} u_{ji}^c \left[n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right] h\nu_{ji} \quad (5,5)$$

A vizsgált esetben a rendszer energiahatásfoka tehát az

$$\eta_e = \frac{\sum_{i,j} W_{ij}^{lum}}{\sum_{j,i} W_{ji}^{absz}} = \frac{\sum_{i,j} \left[A_{ij} n_i - B_{ji} u_{ji}^c \left(n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right) \right] h\nu_{ij}}{\sum_{j,i} B_{ji} u_{ji}^c \left[n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right] h\nu_{ji}} \quad (5,6)$$

alakban adható meg. Az összegezéssel itt az I és II energiaszintek vibrációs nivói között lehetséges összes átmeneteket figyelembe vettük. A szokásos hőmérsékleten és gerjesztő intenzitások esetében a kényszerített emisszió figyelembevételéből származó tag elhanyagolható, és η_e egyszerűbb alakba írható. Az (5,6) formula explicite nem foglalja magában az i és j szintek közt lehetséges nem optikai átmenete-

ket, de mivel n_1 és n_2 értékeit ezen átmenetek gyakorisága határozza meg, azok közvetve figyelembe vannak véve, tehát (5,6) valóban általános érvényűnek tekinthető.

Ha a továbbiakban figyelembe vesszük azt, hogy a való-
ságban a lumineszkáló molekulák vibrációs szintjei gyakor-
latilag folytonos sokasággá olvadnak össze, és ezen szin-
tek közt az energia gyorsan kicserélődhetik, továbbá, hogy
lumineszcenciára csak az I alapszint és a II gerjesztett
szint közötti optikai átmenet vezet, akkor a hatásfokra
vonatkozó meggondolásainkat módosítanunk kell. Kezdetben
legyenek a molekulák a környezetükkel termodinamikai egyen-
súlyban, amikor is gyakorlatilag minden molekula az I alap-
állapotban tartózkodik, és az E_v energiájú vibrációs nivó-
kon való $g(E_v)$ eloszlást a rendszer hőmérsékletéhez tar-
tozó Boltzmann-eloszlásfüggvény és a szintek $g(E_v)$ statisztikai súlya szabja meg:

$$g(E_v) = c(T) g_v(E_v) e^{-E_v/kT}, \quad (5,7)$$

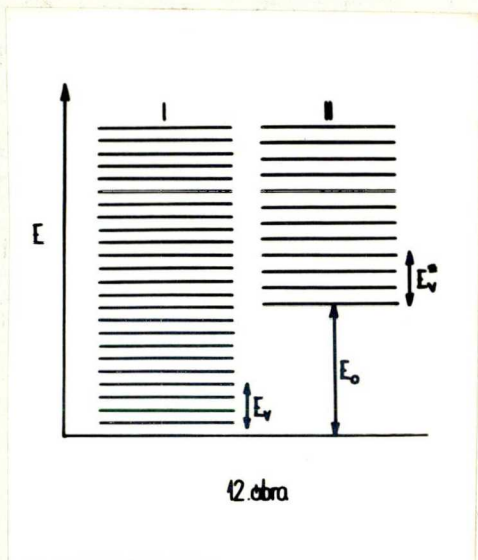
ahol $c(T)$ csak a hőmérséklettől függő állandó.

$h \nu_g$ energiájú foton abszorpciójával a molekulák a II gerjesztett állapotba kerülnek, és mivel a vibrációs szintek közötti gyors energiakicserélődés lehetséges, a molekulák a gerjesztett állapot időtartamánál lényegesen rövidebb idő alatt a

$$g^*(E_v^*) = c(T) g_v(E_v^*) e^{-E_v^*/kT} \quad (5,8)$$

egyenlet által meghatározott egyensúlyi eloszlást veszik

fel, az eközben felszabaduló energia hővé alakul át. Az így jellemezhető rendszer termsémája a 12. ábrán látható.



Ha az előző, diszkrét nivók-ra vonatkozó megfontolásainkat ilyen rendszerekre is ki akarjuk terjesztetni, akkor egyrészt az előzőekben használt n_j , n_i helyett az alapállapot (E_v , $E_v + dE_v$), ill. a gerjesztett állapot (E_v , $E_v + dE_v$) energiaszint intervallumában való tartózkodás valószínűségét kell írunk, másrészt te-

kintettel kell lennünk arra, hogy a II I szintek között nem optikai átmenetek is létrejöhetnek. Jelöljük az utóbbi átmenetek valószínűségét $d(E_v^*)$ -gal. Itt jegyezzük meg, hogy $d(E_v^*)$ értékét a molekula sajátságai és a környező közeg határozzák meg, és ha tulságosan nagy az értéke, lumineszcencia nem jön létre. Ha elhanyagolhatónak tekintjük a kényszerített emissziós átmenetek számát a spontán emissziós átmeneteké mellett, akkor a tárgyalt rendszer lumineszcencia kvantumhatásfoka az

$$\eta_{qv} = \frac{\int_0^\infty A g^*(E_v^*) dE_v^*}{\int_0^\infty A g^*(E_v^*) dE_v^* + \int_0^\infty d(E_v^*) g^*(E_v^*) dE_v^*} \quad (5,9)$$

alakban írható fel. Az (5,9), (5,6)-tól abban is különbözik, hogy (5,6)-ban a hatásfokot az abszorbeált és emittált fotonok energiájának hányadosaként adtuk meg, itt pedig a

II $\rightarrow$ I optikai átmenet gyakoriságainak hányadosaként. (Az η'_q -ra vonatkozó egyenlet nem veszi figyelembe az inaktív abszorpció hatását!). Ha $A(E_V^*)$ és $d(E_V^*)$ és ennek következtében η' független a gerjesztő frekvenciától, $A(E_V^*)$ -t és $d(E_V^*)$ -t átlagolhatjuk az összes E_V^* értékre, Ekkor a hatásfok egyszerűbb alakba írható:

$$\eta'_q = \frac{\overline{A(E_V^*)}}{\overline{A(E_V^*)} + \overline{d(E_V^*)}}. \quad (5,10)$$

$\overline{A(E_V^*)}$ és $\overline{d(E_V^*)}$ az (5,9)-ben szereplő megfelelő integrálokat jelölik; ezeknek a gerjesztő fény hullámhosszától való függetlenségét látszik alátámasztani az a tény is, hogy a gerjesztett állapot átlagos élettartama $\tau = 1/(A + d)$ - a gerjesztő fény hullámhosszától nem, vagy csak igen kismértékben függ.

Az (5,9) összefüggés csak abban az esetben érvényes, ha a gerjesztő kvantum energiája nagyobb a tiszta elektron-átmenethez szükséges energianál. $\nu_g < \nu_0$ esetén ugyanis csak azon molekulák kerülhetnek gerjesztett állapotba, amelyekre $E_V \cong h\nu_0 - h\nu_g$. Mivel a csillapodási idő τ_g -től való függését sokáig nem tudták kimutatni $\nu_g < \nu_0$ esetén, több szerző az anti-stokesi hatásfok-csökkenést elsőfajú kioltással magyarázta, azaz azzal, hogy a kioltás nem a gerjesztett állapotban következik be, hanem még a gerjesztéskor. Ennek alapján a hatásfok anti-stokesi menete a fenti kétszintes rendszerben Sztjepanov szerint a következőképpen

értelmezhető /31/.

Ha a rendszer $\nu_g > \nu_0$ frekvenciájú sugárzást nyel el, akkor a molekulák egy része a II gerjesztett állapotba kerül, de létrejöhetnek tisztán vibrációs átmenetek is az I szinten belül, amelyek valószínűsége az $I \rightarrow II$ átmeneténél lényegesen kisebb. Az összes elnyelt kvantumok száma tehát

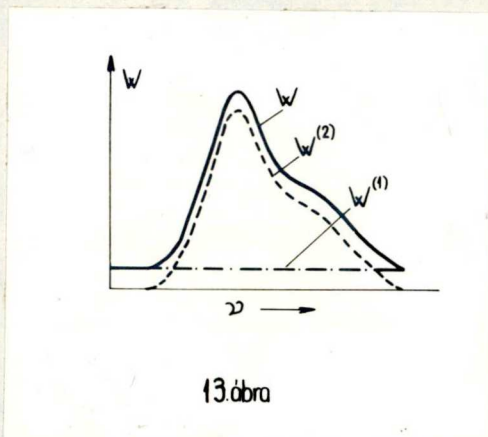
$$N_{absz} = N_{absz}^{(1)} + N_{absz}^{(2)} = n_1 \int_0^{\infty} g(E_v) a_{11}(E_v, \nu_g) dE_v + \quad (5,11)$$

$$+ n_1 \int_0^{\infty} g(E_v) a_{12}(E_v, \nu_g) dE_v ,$$

itt n_1 az I állapotban lévő molekulák száma, $N_{absz}^{(1)}$ az I magasabb vibrációs szintjére, $N_{absz}^{(2)}$ pedig a II szintre kerülő molekulák száma. $a_{11} = B_{11} \cdot u$ és $a_{12} = B_{12} \cdot u$. $\nu_g > \nu_0$ esetén az első tagnak nincs lényeges szerepe, mivel $a_{11} \ll a_{12}$. Mások a viszonyok $\nu_g < \nu_0$ tartományban. Itt ugyanis csak azok a molekulák kerülhetnek gerjesztett állapotba, amelyek rezgési energiája $E_v > h\nu_0 - h\nu_g$, vagyis

$$N_{absz}^{(2)} = \int_{E_v = h(\nu_0 - \nu_g)}^{\infty} g(E_v) a_{12}(E_v, \nu_g) dE_v = n_1 a(\nu_g) \quad (5,12)$$

száma molekulák. Itt $a(\nu_g)$ az összes E_v -kre közepelt elnyelési valószínűség $a(\nu_g)$ frekvenciánál. ν_g csökkenésekor (ν_0 -tól kezdve) $a(\nu_g)$ rohamosan csökken és ezen esés mértéke igen erősen függ a hőmérséklettől. Az $I \rightarrow I$ átmenetek a_{11} valószínűsége viszont Sztyepanov szerint feltételezhetően kevésbé függ ν_g -tól, mivel az átmenet minden szintről végbemehet. A 13. ábrán tüntettük fel a $W^{(2)} = N_{absz}^{(2)} h \nu_g$ elnye-



lőképesség és a $W^{(1)} = N_{\text{absz}}^{(1)} h \nu_g$,
un. inaktív abszorpcióképesség
 ν_g -től való függésének – Sztje-
panov által feltételezett – me-
netét; $W = W^{(1)} + W^{(2)}$ a mérhető
elnyelőkéesség. Amint az az ábrán
is jól látható, a $\nu_0 < \nu_g$
esetben az inaktív abszorpció

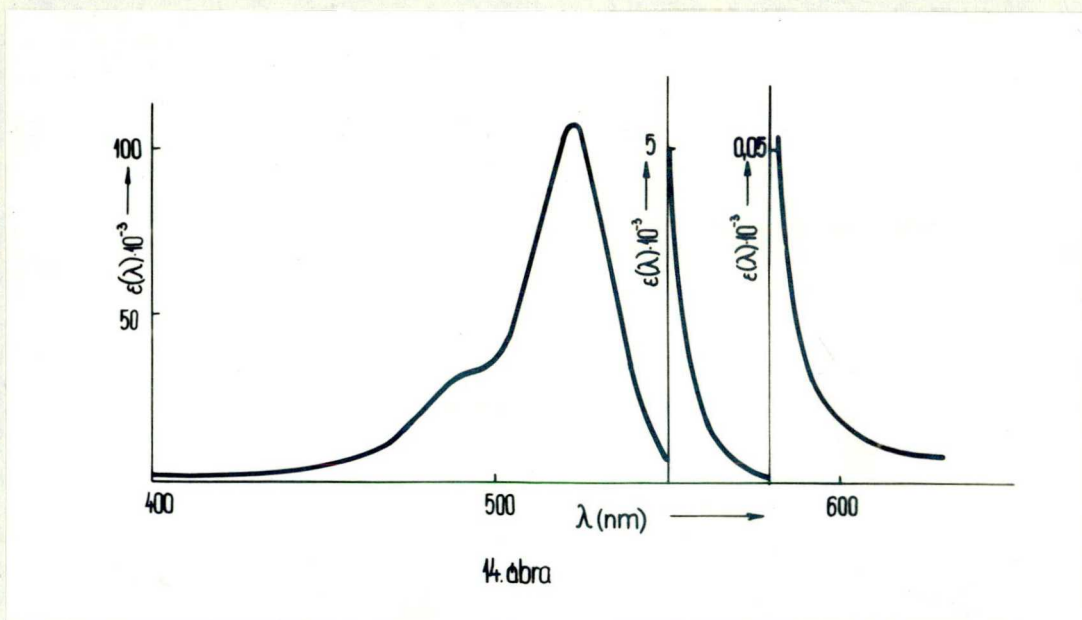
elhanyagolható $W^{(2)}$ mellett, és az egész abszorbeált energia
mennyisége az $a_{12}(E_v, \nu_g)$ függvény tulajdonságaitól függ.
A $\nu_g < \nu_0$ esetben viszont, ν_0 -tól távolodva $W^{(1)}$ egyre in-
kább összemérhetővé válik $W^{(2)}$ -vel, és ekkor hatása már nem
hanyagolható el. Ebben az esetben a kvantumhatásfok

$$\eta_q = \eta_q' \frac{N_{\text{absz}}^{(2)}}{N_{\text{absz}}^{(1)} + N_{\text{absz}}^{(2)}} \quad (5,13)$$

$\nu_g > \nu_0$ esetben $\eta_q = \eta_q'$, vagyis a hatásfok értékét a ger-
jesztett állapot tulajdonságai szabják meg. Ha $N_{\text{absz}}^{(1)}$ és $N_{\text{absz}}^{(2)}$
összemérhetőkké válnak, akkor a kvantumhatásfok η_q' -nél ki-
sebb lesz. A hatásfok görbe menetét ebben a tartományban
elsősorban $N_{\text{absz}}^{(2)}$ szabja meg, s mivel ez erősen hőmérséklet-
függő η_q is az, pontosabban, a hőmérsékletnek mindkettő
exponenciális függvénye. Ez az eredmény összhangban van
TUMERMAN /46/ kísérleti eredményeivel.

Amint azt már a 3.§-ban említettük, az újabb vizsgálá-
tok /18/ kimutatták, hogy a hatásfok hőmérsékletfüggését
leíró, Tumerman által megadott egyenletből számítható

hatásfok görbéknek a kísérleti adatokkal való egyezése nem kielégítő. /19/-ben a szerzők, annak feltételezésével, hogy nemcsak az aktív, hanem az inaktív abszorpció is exponenciálisan csökken a hőmérséklet és a frekvencia csökkenésével, a (3,2) összefüggésre jutottak. (3,2) érvényességét a kísérleti eredményekkel való jó egyezés igazolni látszik, tehát az $\eta_q^{(\omega)}$ anti-stokesi csökkenésének értelmezéséhez nem tételezhetjük fel az a_{11} nem aktív abszorpció átmeneti valószínűség konstans voltát. Ez a feltételezés egyébként nem látszott megalapozottnak azért sem, mert a határozottan e kérdés vizsgálata céljából végzett igen gondos abszorpciómérésekkel sem sikerült kimutatni azt, hogy az oldatok abszorpciója valamely konstans értékhez tartana a hosszuhullámu abszorpciós sáv hosszuhullámu szakaszán. A 14. ábrán az eozin alkoholos oldatának abszorpciós spektru-



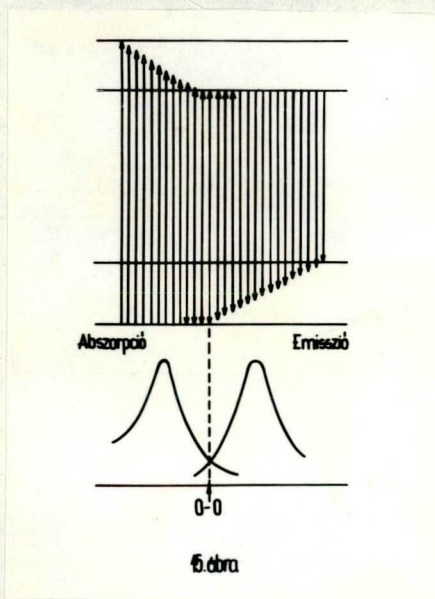
mát mutatjuk be példaként annak szemléltetésére, hogy a hosszuhullámu ág rohamosan csökken abban a hullámhossz-

-tartományban is, ahol a hatásfok már gyakorlatilag mérhetetlenül kicsinnyé válik.

6.§. Az entrópiatörvény alkalmazása lumineszcencia-folyamatokra

A fluoreszcencia kvantumhatásfokának az anti-stokesi tartományban való esését a kísérleti eredmények többsége – amint az a 3.§-ban foglaltak alapján is látható – alátámasztja. Kérdéses viszont az, hogy eme jelenség törvényszerűen bekövetkezik-e minden esetben, vagy pedig nem? Mivel a molekulán belüli folyamatok vizsgálatával a hatásfok-esésnek igen szemléletes magyarázatát lehet adni, de a konkrét számítások elvégzése igen nagy nehézségekbe ütközik, célszerűbbnek látszott a problémának a termodinamika tételei felhasználásával való megközelítése. Már a XX. század első felében több szerző próbálta ezen az úton a hatásfok felső korlátját megadni, vagy pedig azt bebizonyítani, hogy a termodinamika törvényei nem szabnak felső határt a hatásfoknak. Az ide vonatkozó meggondolások közül talán legérdekesebbek és a legfontosabbak Vavilov-tól, Pringsheim-től és Landau-tól származnak. Az ő meggondolásaikat kissé részletesen tárgyaljuk, már csak azért is, hogy rámutathassunk az ilyen jellegű elméleti vizsgálatoknál gyakran előforduló hibákra, amelyek elkerülése a későbbi szerzők igen fontos feladatává vált.

P. PRINGSHEIM /32/ dolgozatában azt próbálja bebizonyítani, hogy a termodinamika törvényei nem adnak meg semmiféle korlátozást a hatásfokra vonatkozóan. Ő a következőképpen érvel: tegyük fel, hogy egy kétatomos gőzt, pl. Na_2 -t monokromatikus fénnel világítunk meg, és a fényt csak egyes, nagy rezgési energiával rendelkező molekulák abszorbeálják, és utóbbiak ezáltal gerjesztett állapotba kerülnek. Visszatérve az alapállapotba, az így gerjesztett molekulák olyan spektrumot bocsátanak ki, amelynek több anti-stokesi vonala van – vagyis az átmenet az alapállapot alacsonyabb rezgési nivóira történik – de stokesi-vonalakat is tartalmaz. A spektrum-vonalak viszonylagos intenzitását a Frank-Condon elv határozza meg – ezért az anti-stokesi vonalak intenzitása nagyobb, mint a stokesi vonalaké – és ezt a törvényszerűséget a termodinamika tételei nem befolyásolják. Pringsheim tehát arra a megállapításra jut, hogy a kvantumhatásfok ugyan nem, de az energiahatásfok meghaladhatja az egységet, és szerinte a fentiekhez teljesen hasonlóan értel-



mezhető a lumineszkáló oldatok anti-stokesi fluoreszcenciája (15. ábra). A leírt rendszer tehát olyan hűtőgépnek lenne tekinthető, amely a molekulák termikus energiájának rovására fényenergiát termel, minden egyéb változás nélkül, és ez szerintünk ellentmond a termodinamika II. törvényének.

Pringsheim meglehetősen kvalitatív jellegű elméletének hiányossága abból adódik, hogy eltekint az inaktív abszorpció lehetőségétől, és nem veszi figyelembe a hőkiszárazás elkerülhetetlen effektusát sem /29/, /33/.

VAVILOV /33/ a következő gondolatmenet alapján arra az eredményre jutott, hogy a lumineszcencia energiahatásfoka nem lehet nagyobb 1-nél.

Vegyünk egy ideálisan tükröző falu edényt, amelynek egyik végét dugattyu zárja el, és legyen az üregben ν frekvenciájú fotongáz. A dugattyura ható fénynyomással a külső nyomás tartson egyensúlyt. Vigyünk az edénybe olyan, A hőtartállyal összekapcsolt, lumineszkáló anyagot, amely abszorbeálja a ν frekvenciájú fényt, és $\eta_e > 1$ hatásfokkal $\nu_1 > \nu$ frekvenciájú fényt emittál, miközben A hőt ad át a lumineszkáló anyagnak. A megnövekedett fénynyomás hatására a dugattyu elmozdul, és ezt a ν_1 frekvencia csökkenése kíséri. Az egyensúly valamely $\nu' < \nu_1$ frekvencia esetén áll be. Távolítsuk el az előbbi lumineszkáló anyagot, és egyidejűleg helyezzünk az edénybe egy olyan, az A-val érintkező luminofort, amely abszorbeálja a ν' rezgésszámu fényt, és $\eta_e < 1$ hatásfokkal $\nu < \nu'$ frekvenciájú fényt emittál. Ezt a folyamatot A melegedése kíséri. Ily módon helyreáll az eredeti állapot, miközben munkát végeztünk a hőtartály energiájának rovására. Az ilyen folyamat ellentmond a termodinamika II. törvényének, és ebből következik, hogy $\eta_e > 1$ hatásfok lehetetlen.

Ez az elmélet – bár végeredménye nézeteink szerint helyes – hibás, és hibája tulzott idealizáltságában rejlik,

ugyanis az üregsugárzás jelenléte miatt nem lehet bezárni egy üregbe a T hőmérsékletű luminoforral együtt semmiféle monokromatikus fotongázt, másrészt a Kirchhoff-törvény szerint nincs olyan anyag, amely tisztán monokromatikus sugárzást amittálna, és nem bocsátaná ki azt a frekvenciát, amelyet abszorbeált /24/.

LANDAU /6/ tett elsőként kísérletet arra, hogy a termodinamika II. törvényének felhasználásával kiszámítsa a határfok felső korlátját. Az erre vonatkozó megfontolásait röviden az alantiakban foglaljuk össze.

Vizsgáljunk egy olyan lumineszkáló testet, amelyet ν_0 frekvenciájú, szigorúan monokromatikus I_a intenzitású sugárzás ér, amely sugárzást a test teljesen abszorbeál. Az emittált fény K_ν specifikus intenzitása a ν_0 körüli $\Delta\nu$ intervallumban konstans $\bar{K}_\nu$, másutt zéró. A folyamathoz tartozó entrópiaváltozás a lumineszkáló test és a sugárzási tér entrópiájának megváltozásából tevődik össze. Az egyszerűség kedvéért tekintsük a lumineszkáló test egységnyi felületén egységnyi idő alatt bekövetkező változást.

Az I_a intenzitású sugárzás abszorpciójakor a sugárzási térben nem történik entrópiaváltozás, mivel a szigorúan monokromatikus sugárzás entrópiája zérus, ugyanakkor a test entrópiája I_a/T értékkel növekszik. Az I_e intenzitású lumineszcenciafény emissziójakor a test entrópiája I_e/T értékkel csökken, és a sugárzási tér entrópiája

$$S \approx 2 \frac{k\nu^2}{c^2} [(1+\bar{x}_\nu) \ln(1+\bar{x}_\nu) - \bar{x}_\nu \ln \bar{x}_\nu] \Delta\nu \Delta\Omega \quad (6,1)$$

értékkel változik meg, mivel az emittált fény nem szigorúan monokromatikus és nem irányított, hanem $\Delta\omega$ frekvencia-intervallumban és $\Delta\Omega$ térszögben oszlik el.

(6,1)-ben k a Boltzmann-féle konstans, c a fénysebesség és $\bar{x}_\omega = \frac{c^2}{h\omega^3} \bar{K}_\omega$, ahol h a Planck-állandó. A teljes entrópia változásra a termodinamika II. törvényének értelmében fennáll, hogy

$$\frac{J_a - J_e}{T} + 2 \frac{k\omega^2}{c^2} [(1+\bar{x}_\omega) \ln(1+\bar{x}_\omega) - \bar{x}_\omega \ln \bar{x}_\omega] \Delta\omega \Delta\Omega \geq 0. \quad (6,2)$$

Mivel $I_e = 2\bar{K}_\omega \Delta\omega \Delta\Omega$, a (6,2) kifejezés a következő alakban írható fel

$$J_a \geq J_e \left[1 - \frac{kT}{h\omega} \frac{(1+\bar{x}_\omega) \ln(1+\bar{x}_\omega) - \bar{x}_\omega \ln \bar{x}_\omega}{\bar{x}_\omega} \right]. \quad (6,3)$$

Vezessük be most a lumineszcenciafény jellemzésére a T_{eff} "effektív hőmérsékletet", amely és a $\bar{K}_\omega$ specifikus intenzitás között az ismert

$$\bar{K}_\omega = \frac{h\omega^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\omega/kT_{\text{eff}}} - 1} \quad (6,4)$$

Planck-féle összefüggés áll fenn /24/. (6,4)-et (6,3)-ba helyettesítve, meglehetősen bonyolult kifejezést kapunk, amely azonban két határesetben, nevezetesen $h\omega/kT_{\text{eff}}$ kicsiny, ill. nagy értékei esetén igen egyszerű alakba írható. Ha $h\omega \gg kT_{\text{eff}}$, akkor $\bar{x}_\omega \approx e^{-h\omega/kT_{\text{eff}}}$, és így

$$J_a \geq J_e \left(1 - \frac{T}{T_{\text{eff}}} \right), \quad (6,5)$$

továbbá, mivel T/T_{eff} általában kicsiny, (6,5) a következő alakra hozható:

$$J_e \leq J_a \left(1 + \frac{T}{T_{\text{eff}}} \right). \quad (6,6)$$

Ha viszont $h\nu/kT_{\text{eff}}$ kicsiny, $\bar{x}_\nu \approx kT_{\text{eff}}/h\nu$, és

$$J_e \leq J_a \left[1 + \frac{T}{T_{\text{eff}}} \left(\ln \frac{kT_{\text{eff}}}{h\nu} + 1 \right) \right]. \quad (6,7)$$

Mivel T_{eff} igen nagy a T szobahőmérsékletéhez képest, könnyen belátható, hogy az $\eta_e (= \frac{I_e}{I_a})$ energiahatásfok csupán jelentéktelen mennyiséggel haladhatja meg 1-et.

A Landau meggondolásában szereplő $T_{\text{eff}} \gg T$ feltételezésnek igen erős lumineszcencia-intenzitás felel meg, amely szerinte arányos az igen erős gerjesztő intenzitással. Igen nagy intenzitások esetén azonban az abszorpciót és a spontán emissziót a kényszerített emisszió szükségképpen kíséri. Továbbá a kísérleti tapasztalatok szerint az anti-stokesi tartományban az igen intenzív gerjesztés nem von maga után igen erős fluoreszcencia-sugárzást; eléggé kicsiny intenzitások esetén pedig (6,6) semmiféle korlátozást nem jelent.

BUDÓ és KETSKEMÉTY /34/, /35/ 1964-ben az irreverzibilis folyamatok termodinamikája II. törvényének Prigogine-féle megfogalmazásából kiindulva, arra a következtetésre jutottak, hogy az entrópia törvény a hatásfokra felső korlátot ad. Mivel egyik célunk éppen ezen korlát érvényességének vizsgálata, célszerűnek látszik a kérdéskör kissé részletesebb tárgyalása.

Tegyük fel, hogy egy a élhosszu, kockaalaku lumineszkáló P_1 preparátum optikailag homogén és izotrop, törésmutatója és hőmérséklete egyenlő a környezetéével. Legyen a kocka

a oldaléle olyan kicsiny, hogy az elnyelt gerjesztő intenzitás a -val arányos. A P_1 -et a T hőmérsékletéhez tartozó K_0 specifikus intenzitású üregsugárzáson kívül érje minden irányból egyenletesen egy polarizálatlan K_0 intenzitású gerjesztő fény. Ez az intenzitás a ν körüli kicsiny $\Delta\nu$ intervallumban legyen konstans, másutt zéró. A gerjesztés hatására P_1 -ben lumineszcencia-sugárzás és hő keletkezik, a hő folyamatosan elvezetettnek gondoljuk. A preparátumhoz és a benne foglalt sugárzási térhez S entrópiát rendelhetünk, ennek $\dot{S}$ változási sebessége a külső és belső folyamatokhoz tartozó $\dot{S}_e$ és $\dot{S}_i$ részekből áll. Az entrópia-törvény lokális megfogalmazása szerint $\dot{S}_i \geq 0$.

Az $\dot{S}_i$ belső entrópia-változás felbontható a sugárzás elnyelését, kibocsátását és a hő keletkezését kifejező $\dot{S}_1$, $\dot{S}_2$ és $\dot{S}_3$ tagokra:

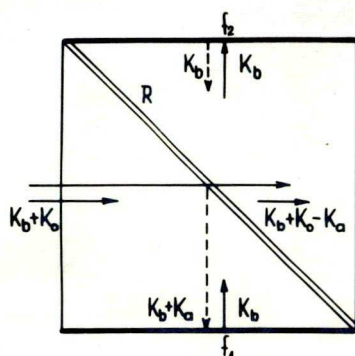
$$\dot{S}_i = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 + \dot{S}_3 \geq 0, \quad (6,8)$$

ahol $d\dot{S}_k/d\Omega = \dot{S}_k'$, a gerjesztő sugárzás és a preparátum izotrópiája miatt ugyanis elegendő az entrópia-változást a térszög egységre vonatkoztatni. Az entrópia-változás a P_1 lumineszcencia-jellemzőivel is kifejezhető. A preparátum az egyik oldalélel párhuzamosan beeső gerjesztő fényből – a térszög és az időegységre vonatkoztatva – $2K_0 k(\nu) a^3$ energiájú részt abszorbeál, és η -szor ekkora energiájú részt emittál, így

$$\dot{S}_3 = \frac{1}{T} 2K_0 \Delta\nu k(\nu) (1-\eta) a^3 \quad (6,9)$$

lesz a hőfejlődéshez tartozó entrópia-változás.

Helyettesítsük a preparátumot az abszorpcióhoz tartozó S_1 entrópia-változás egyszerűbb kiszámítása érdekében egy olyan a^3 térfogatu szerkezettel, amelynek f_1 és f_2 oldallapja T hőmérsékletű fekete test, és amelyben középpütt átlós



16. ábra

irányban R diatermán lemez helyezkedik el (16. ábra). Tételezzük fel az R lemezről, hogy a nyíl irányában a $d\Omega$ térszögben haladó fénysugárból $k(\omega)$ törtrészt visszaver. Ily módon a szerkezetet $K_b + K_0 - 2K_0 k(\omega) a^3 = K_b + K_0 - K_a$ intenzitású sugár-

zás hagyja el. A reflexiónál és f_2 -n nem jön létre entrópia-változás, f_1 viszont üregsugárzást emittál, és $K_b + K_0 k(\omega)$ specifikus intenzitású sugárzást nyel el. Az ehhez a folyamathoz rendelhető entrópia-változási sebesség $-2a^2 \int_0^\infty [L(K_b + K_a) - L(K_b)] d\omega$, (M. PLANCK /24/ vizsgálatai szerint ugyanis akkor, ha egy σ keresztmetszetű rezonátor a ráeső K intenzitású sugárzásból $K\sigma$ részt nyel el és $K'\sigma$ részt bocsát ki, akkor ennél a folyamatnál a sugárzási tér entrópiaváltozása $2L(K)\sigma - 2L(K')\sigma$, térszög és időegységre vonatkoztatva), ahol

$$L(K) = \frac{k\omega^2}{c^2} [(1+x) \ln(1+x) - x \ln x] \quad \left(x = \frac{c^2 K}{h \omega^3} \right) \quad (6,10)$$

a K specifikus intenzitású sugárzáshoz rendelhető entrópia-sugárzás specifikus intenzitása. Az üregsugárzással együtt

emittált K_e specifikus intenzitású lumineszcenciafény keletkezéséhez hasonló alapon $2\alpha^2 [I(K_b + K_e) - I(K_b)] d\nu'$ entrópia-változási sebesség rendelhető. A R -ben létrejövő teljes entrópia-változás tehát

$$\begin{aligned} \dot{S}_1' + \dot{S}_2' + \dot{S}_3' &= \\ &= -2\alpha^2 \int_0^\infty [L(K_b + K_a) - L(K_b)] d\nu' + 2\alpha^2 \int_0^\infty [L(K_b + K_e) - L(K_b)] d\nu' = \\ &= 2\alpha^2 \frac{k}{c^2} \left[- \int_0^\infty [F(x_b + x_a) - F(x_b)] d\nu' + \int_0^\infty [F(x_b + x_e) - F(x_b)] d\nu' \right] \geq 0, \end{aligned} \quad (6,11)$$

ahol

$$F(x) = \frac{c^2}{k\nu^2} L(K); \quad x_b = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}; \quad (6,12)$$

$$x_e = \frac{c^2}{h\nu^3} K_0 \Delta\nu k(\nu) a \eta f(\nu); \quad x_a = \frac{c^2}{h\nu^3} K_0 k(\nu) a$$

a $\Delta\nu$ intervallumban, másutt nulla.

Viszonylag egyszerű eredmény adódik akkor, ha a gerjesztő fény intenzitása olyan kicsiny, hogy az üregsugárzásnak megfelelő egyensúlyi állapotban "kis perturbáció" jön csak létre, vagyis $x_a, x_e \ll x_b$. Ebben az esetben $F(x_b + x_a) \approx F(x_b) + \left(\frac{h\nu}{kT}\right)x_a - \frac{1}{2} e^{h\nu/kT} x_a^2$ típusú sorfejtés felhasználásával az

$$\dot{S}_1' + \dot{S}_2' = -\dot{S}_3' + \alpha^4 K_0^2 k(\nu) \frac{c^2 k}{h^2} \left[\nu^{-4} e^{h\nu/kT} \Delta\nu - \eta^2 (\Delta\nu)^2 \int_0^\infty \nu^{-4} e^{h\nu/kT} [f(\nu)]^2 d\nu' \right] \geq 0 \quad (6,13)$$

összefüggés, és ebből az

$$\eta = \sqrt{\frac{\Delta\nu_f}{\Delta\nu}} \frac{\nu_0^2}{\nu^2} e^{\frac{h(\nu-\nu_0)}{kT}} = l_1(\nu) \quad (6,14)$$

korlát adódik. Itt $\Delta \omega_f = \frac{1}{F(\omega_0)}$, és ω_0 -at az

$$\int_0^\infty \omega'^{-4} e^{\frac{h\omega'}{kT}} [f(\omega')]^2 d\omega' = \omega_0^{-4} e^{\frac{h\omega_0}{kT}} f(\omega_0) \quad (6,15)$$

integrállal definiálja. ω_0 általában az emissziós spektrum maximum-helyének közelébe eső frekvencia, ω pedig a gerjesztő sugárzás frekvenciája. Mint látható, az igen kis gerjesztő intenzitások feltételezésével kapott $I_1(\omega)$ független a minta dimenzióitól és a gerjesztő fény intenzitásától.

(6,11)-ből annak feltételezésével, hogy az üreksugárzás intenzitása elhanyagolható a gerjesztő sugárzás intenzitása mellett, vagyis $x_0 \ll (x_a, x_e)$, és hogy $(x_a, x_e) \ll 1$, az $F(x) \approx x - x \ln x$ összefüggés felhasználásával a következő korláthoz jutunk

$$\eta \approx \frac{1 + \left(\frac{kT}{h\omega}\right) [\ln(c^2 K_0 k(\omega) a / h\omega^3) - (1 - \omega/\omega_m) e]}{1 + \left(\frac{kT}{h\omega_m}\right) [\ln(c^2 K_0 k(\omega) a \Delta\omega f(\omega_m) / h\omega_m^3 - 1)]} \quad (6,16)$$

Itt ω_m -t a következő egyenlettel definiáljuk:

$$\omega_m^{-1} \ln[(c^2/h\omega_m^3) K_0 k(\omega) a \Delta\omega f(\omega_m)] = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \omega'^{-1} \ln[(c^2/h\omega'^3) K_0 k(\omega) a \Delta\omega f(\omega')] f(\omega') d\omega'.$$

A (6,16) tört értéke általában csak jelentéktelenül különbözik 1-től.

Tetszőleges intenzitások esetén a (6,11) egyenlőtlenség nem vezet (6,14) és (6,16)-hoz hasonló explicit kifejezésre, de – amint Horvai megmutatta /15/ – bármely intenzitásnál kiszámítható a hatásfok felső korlátja a következő eljárással.

A (6,13) egyenletet itt az

$$\int_0^{\infty} \nu'^2 [\bar{F}(x_b + x_a) - \bar{F}(x_b + x_e)] d\nu' \equiv \frac{c^2}{kT} K_0 k(\nu) a \Delta\nu (1-\eta) \quad (6,17)$$

alakba írjuk, és elvégezzük az

$$\bar{F}(x_b + x) = \bar{F}(x_b) + \bar{F}'(x_b) x - H(x, \nu') = \bar{F}(x_b) + \kappa \nu' x - H(x, \nu) \quad (6,18)$$

helyettesítést - itt $\kappa = h/kT$, $x = x_e$, x_a jelöléssel - , akkor az

$$\int_0^{\infty} \nu'^2 H(x_e, \nu') d\nu' \equiv \nu^2 H(x_a, \nu) \Delta\nu \quad (6,19)$$

egyenlőtlenséghez jutunk, ahol

$$\begin{aligned} H(x, \nu) = & \kappa \nu' x - [(1+x+e^{-\kappa \nu'}) \ln(1+x+e^{-\kappa \nu'}) - \\ & - (x+e^{-\kappa \nu'}) \ln(x+e^{-\kappa \nu'})] + \\ & + [(1+e^{-\kappa \nu'}) \ln(1+e^{-\kappa \nu'}) + \kappa \nu' e^{-\kappa \nu'}] . \end{aligned} \quad (6,20)$$

A (6,19) integrál kiszámítása igen nehézkes lenne $H(\nu, x)$ fenti kifejezésének felhasználásával, valójában azonban az integrál mindig egyszerűbb alakba hozható. A számítások elvégzésénél a frekvencia helyett célszerű a dimenzió nélküli u' változót bevezetni:

$$u' = \frac{\nu'}{\nu_0} , \quad u = \frac{\nu}{\nu_0} , \quad \Delta u = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} .$$

Ezekkel a jelölésekkel

$$\begin{aligned} x_a &= \frac{c^2}{h\nu_0^3} K_0 k(\nu) a \frac{1}{u^3} = \frac{r}{\eta \Delta \nu^*} \frac{1}{u^3} , \\ x_e &= \frac{c^2}{h\nu_0^3} K_0 k(\nu) a \eta \Delta \nu f_e(\nu_0, u') \frac{1}{u^3} = r \frac{f^*(u')}{u^3} , \\ r &= \frac{c^2}{h\nu_0^3} K_0 k(\nu) a \eta (\Delta \nu \cdot 10^{13} s^{-1}) , \end{aligned} \quad (6,21)$$

$$f^*(u') = f_e(\omega, u') \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}, \quad \Delta\omega^* = \Delta\omega \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1},$$

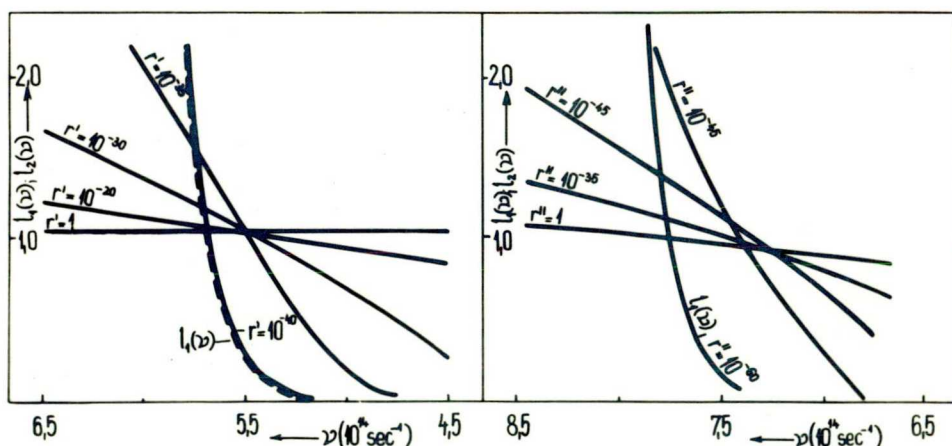
és

$$\bar{H}(x_\alpha, u) u^2 \Delta u = \int_{u_1}^{u_2} \bar{H}(x_e, u') u'^2 du' \quad (6,22)$$

ahol $\bar{H}(x, u)$ jelölést vezettük be $H(x, \omega, u)$ helyett. A (6,22) jobb oldala különböző r értékek, vagyis különböző gerjesztő intenzitások esetében numerikusan integrálható. Az integrál értékének ismeretében x_α különböző u , ill. ω értékekre meghatározható, és ebből

$$\eta \equiv \frac{r}{x_\alpha \Delta\omega^* u^3} \left(\equiv l_2(\omega) \right). \quad (6,23)$$

A fenti módszerrel meghatároztuk az $l_2(\omega)$ korlátfüggvényeket fluoreszcsein (17. ábra) és antracén (18. ábra) oldataira, különböző r értékeknél.



17. ábra

18. ábra

Meg kell jegyeznünk, hogy r' és r'' nem ugyanazon gerjesztő intenzitásokhoz tartoznak, mivel a számítások elvégzésénél ν_0 -t az emissziós spektrum maximum helyének közelében lévőnek választottuk, és ez a két anyag esetében különböző.

Az $r = 1$ esetén a feltételezett gerjesztő intenzitás a laser sugárzás intenzitásával mérhető össze; fluoreszcencia esetében $r' = 10^{-40}$, antracén esetében pedig $r'' = 10^{-60}$ paramétereknél az üregsugárzás intenzitása a gerjesztő és lumineszcencia sugárzás intenzitásával összemérhető. Mint látható, az ezen esetekben számított $I_2(\nu)$ görbe csaknem egybeesik $I_1(\nu)$ -vel.

KETSKEMÉTY /36/ az entrópiatétel alapján a határfok felső korlátjára - az előbbtől kissé eltérő gondolatmenet alapján - olyan formulát kapott, amely abban az esetben is érvényes, ha a lumineszkáló közeg erős fényszórása miatt a ΔV -be belépő sugár el nem nyelődött része nem koherens a belépővel, és a közeg optikailag nem homogén. A kiindulási feltételek egyébként azonosak az előbb ismertetett Budó-Ketskemény elméletnél alkalmazottakkal.

Tekintsünk ismét egy kicsiny $\Delta V = a^3$ térfogatu P_2 preparátumot, amelyet az üregsugárzáson kívül minden irányból egyenletes, az üregsugárzáshoz képest elhanyagolhatóan kicsiny intenzitású gerjesztő fény ér. P_2 ennek hatására kissé felmelegszik, és a $t = 0$ időpillanatban éppen T hőmérsékletű lesz. Ebben az időpillanatban a következő folyamatok játszódnak le:

- a) A P_2 preparátum az üregsugárzás egy részét elnyeli, és ugyanannyi hőmérsékleti sugárzást emittál.
- b) A gerjesztő sugárzás egy része elnyelődik, és lumineszcencia sugárzássá, valamint hővé alakul át.
- c) A P_2 felületén sugárzás és hő áramlik át.

Az entrópia-változás most is az

$$\dot{S} = \dot{S}_i + \dot{S}_e \quad (6,24)$$

egyenlettel írható le, ahol $\dot{S}_i$ az a) és b) un. belső folyamatokhoz tartozó entrópia-változást jelenti, az $\dot{S}_e$ tag pedig a c) külső folyamatot írja le. Elegendő most is a térszögegységre eső $\dot{S}_i$ entrópia-változást tanulmányozás tárgyává tenni.

Az $\dot{S}_i$ három részből tevődik össze: $\dot{S}_i = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 + \dot{S}_3$, $\dot{S}_1$ az elnyelésnél, $\dot{S}_2$ az emissziónál bekövetkező entrópia-változás, $\dot{S}_3$ pedig a preparátumban keletkező hőmennyiséghez rendelhető. Az előzőekhez hasonlóan K_b , K_o , ill. K_e -vel jelöljük az üregsugárzáshoz, a gerjesztő sugárzáshoz, ill. a lumineszcencia-sugárzáshoz tartozó specifikus sugárzás intenzitását.

Ketskeméty az a^3 -ben létrejövő entrópia-változás szempontjából a preparátum elnyelő molekuláiról feltételezi, hogy azok egy-egy olyan "golyóval" helyettesíthetők, amelyeknek felülete nem reflektál, és amelyek teljesen átlátszatlanok. Egy ilyen részecske egységnyi idő alatt a $d\Omega$ térszögből érkező energiából $q_a 2Kd \cdot d\Omega$ részt nyel el, ahol q_a a golyó felülete. Mivel a vizsgált rendszer nem tekinthető teljesen

átlátszatlanak, meg kell határozni az un. abszorpciós hatáskeresztmetszetet. Essék be egy a^3 térfogatu c_M koncentrációju oldatra - az egyik oldallapra merőlegesen - $2K_\omega$ specifikus intenzitású fény. Az elnyelt energia $2a^3K_\omega k(\omega)$, vagyis az oldathoz rendelhető hatáskeresztmetszet $q_a = a^3k(\omega)$, hasonlóképpen az egy molekulához rendelhető keresztmetszet $q_M = \frac{k(\omega)}{c_M L \cdot 10^{-3}}$, ahol L a Loschmidt-shám. A golyó által egységnyi idő alatt emittált energia $2q_e K_\omega d\omega'$, ahol q_e az emisszióhoz rendelhető hatáskeresztmetszet. Mivel termodinamikai egyensúly esetén az abszorbeált és emittált energia egyenlő, az emittáló részecskéhez $\omega = \omega'$ esetén ugyanaz a hatáskeresztmetszet tartozik, mint az abszorbeálóhoz, vagyis $q_e = q_a$. Felhasználva továbbá azt, hogy PLANCK /37/ egy rezonátor $K\delta\omega d\Omega$ fényelnyeléséhez (és hasonlóan az emissziójához) rendelhető entrópiaáram változást - lényegében a fentiekhez hasonló modell felhasználásával - $I(K)\delta\omega d\Omega$ alakban adja meg, az a^3 -ben létrejövő entrópia-változás a következőképpen írható fel:

$$\dot{S}_1 = -2 \int_0^\infty \frac{k\omega^2}{c^2} [(1+x_b+x_o)\ln(1+x_b+x_o) - (x_b+x_o)\ln(x_b+x_o)] k(\omega) \omega^3 d\omega, \quad (6,25)$$

és

$$\dot{S}_2 = 2 \int_0^\infty \frac{k\omega^2}{c^2} [(1+x_b+x'_e)\ln(1+x_b+x'_e) - (x_b+x'_e)\ln(x_b+x'_e)] k(\omega) \omega^3 d\omega, \quad (6,26)$$

ahol $x_o = \frac{c^2 K_o}{h\omega^3}$, $x'_e = \frac{c^2 K'_e}{h\omega^3}$, $K'_e = K_o \Delta\omega k(\omega_o) n_e f_e(\omega) \frac{1}{k(\omega)}$.

Ha $x_o, x'_e \ll x_b$, akkor a (6,13) felírásánál már alkalmazott sorfejtéssel az

$$\begin{aligned} \dot{S}_1 + \dot{S}_2 &= \frac{2}{T} K_0 \Delta \omega k(\omega_0) (\eta - 1) \alpha^3 + \frac{c^2 k}{h^2} \omega_0^{-4} K_0^2 \Delta \omega k(\omega_0) e^{h\omega_0/kT} \alpha^3 - \\ &= \frac{c^2 k}{h^2} K_0^2 (\Delta \omega)^2 \eta^2 [k(\omega)]^2 \int_0^\infty \omega^{-4} e^{h\omega/kT} \alpha^3 [f(\omega)]^2 [k(\omega)]^{-1} d\omega \end{aligned} \quad (6,27)$$

kifejezéshez jutunk. A jobb oldal első tagja nyilvánvalóan $-\dot{S}_3$ -vel egyenlő. Ezért tekintettel az $\dot{S}_1 \cong 0$ egyenlőtlenségre az

$$\eta \cong \frac{e^{h\omega_0/2kT}}{[\omega_0^4 k(\omega_0) \Delta \omega]^{1/2}} \left[\int_0^\infty \omega^{-4} e^{h\omega/kT} [f(\omega)]^2 [k(\omega)]^{-1} d\omega \right]^{-1/2} \quad (\equiv \ell_3(\omega)) \quad (6,28)$$

korlát adódik, amely hasonló az $l_1(\omega)$ -höz.

Az $l_1(\omega)$ és $l_3(\omega)$ korlátfüggvények között formai hasonlóságuk ellenére is lényeges különbség van, bár mindkettő arra az esetre vonatkozik, amelynél az üregsugárzás intenzitása mellett elhanyagolható a lumineszcencia- és a gerjesztő fény intenzitása. A különbség a felhasznált modellek különbözőségéből adódik.

A /35/-ben a szerzők feltételezték, hogy a P_1 preparátum optikailag homogén, és éppen ezért használható ez esetben a 16. ábrán látható modell. A homogenitás feltétele viszont az, hogy az oldat eléggé sok lumineszkáló centrumot tartalmazzon, ami könnyen megvalósítható lenne a β növelésével, ez viszont nem lehetséges, mert a P_1 -ben létrejövő entrópia-változás kiszámításánál felhasznált kifejezések csak akkor érvényesek, ha a kocka a élhossza kisebb, mint a gerjesztő fény koherencia-hossza, vagyis a P_1 egyes részeiben lejátszódó folyamatok nem függetlenek egymástól. Így az $l_1(\omega)$



korlát teljesülését csak akkor várhatjuk, ha az oldat koncentrációja eléggé nagy. Ezzel szemben a /37/-ben alkalmazott modell szerinti közelítés látszik jónak, amikor az oldat koncentrációja kicsiny, és az egyes molekulákhoz rendelt hatáskeresztmetszetek nem fedik le egymást. Ezért $l_3^{(v)}$ érvényessége akkor várható, ha az oldat koncentrációja kicsiny.

BUDÓ és KETSKEMÉNY /34/ dolgozatával egyidejűleg jelent meg MAZURENKO egy közleménye /7/, amelyben ugyancsak a termodinamika II. főtételének felhasználásával arra a következtetésre jutott, hogy a termodinamika törvényei nem szabnak felső határt a lumineszcencia-hatásfokra. Márcsak az előbbieknél ellentmondó végeredménye miatt is érdekesnek látszik e dolgozat kissé részletesebb elemzése.

Mazurenko az irreverzibilis folyamatok termodinamikája lokális megfogalmazású II. főtételéből indul ki. A σ entrópia-sűrűség változására általában érvényes a $\sigma = -\text{div} \Phi + \sigma_1$ egyenlet /38/, amelyben Φ az entrópia fluxus, σ_1 pedig a belső folyamatokhoz tartozó entrópia-sűrűség változás. Az entrópia-tétel lokális megfogalmazása szerint $\sigma_1 \geq 0$.

Mazurenko mármint a következő megfontolásokat teszi. Vizsgáljunk egy tetszőleges lumineszkáló rendszert, amely a lumínóforból és a hőtartályból áll; a rendszert egyensúlyban levőnek tekintjük, legalábbis oly értelemben, hogy a lumineszkáló részek rezgési szintjeinek betöltöttsége és a szintek közti átmenetek valószínűsége nem függ az időtől. A rendszer entrópia-sűrűségének belső folyamatokból szár-

mazó $\dot{\sigma}_1$ megváltozása két "sebesség" összegeként tehető össze (Mazurenko jelölésével):

$$\dot{\sigma}_i = \dot{\sigma}_i^{(1)} + \dot{\sigma}_i^{(2)} ,$$

ahol $\dot{\sigma}_1^{(1)}$ a luminofoznak a sugárzási térrel való kölcsönhatásából, $\dot{\sigma}_i^{(2)}$ pedig a luminofoznak a hőtartállyal való kölcsönhatásából származó entrópia-változást fejezi ki.

A luminoforhoz rendelt entrópia-sűrűség megadható mint az energianívók betöltöttségének függvénye, és az entrópia-sűrűség időegység alatti megváltozása az energianívók betöltöttségének változásával fejezhető ki:

$$\dot{\sigma}_{li} = -k \int_0^\infty \left[1 + \ln \frac{n(E)}{g(E)} \right] \dot{n}(E) dE , \quad (6,29)$$

ahol $n(E)$ az energiaszinteken való eloszlássűrűség, $g(E)$ a statisztikai súlyfüggvény, és $\dot{n}(E)$ az egységnyi idő alatti átmenetek száma az E és $E + dE$ közötti nivó-intervallum és az összes nivó között. Az energianívók közti átmenetek általában optikai és nem optikai átmenetekre bonthatók, az optikai átmenetek a luminofoznak a sugárzással, a nem optikaiak pedig a hőtartállyal való kölcsönhatásaként fogható fel.

Valamely E_k , ill. E_l körüli azonos szélességű $dE_k = dE_l$ nivóintervallum-pár közti átmenettel kapcsolatos elemi - egy adott $d\omega$ térszögelemhez rendelhető - entrópia-sűrűség változás két tagból tehető össze,

$$d\dot{\sigma}_i^{(1)}(E_k, E_l, \omega) = d\dot{\sigma}_{li}^{(1)} + d\dot{\sigma}_{fi}^{(1)} ,$$

ahol $d\sigma_{l1} = -k(1 + \ln \frac{n_k}{g_k}) dn_{kl} dE_k - k(1 + \frac{n_l}{g_l}) dn_{lk} dE_l$,

továbbá n_k és n_l , ill. g_k és g_l az E_k és E_l nivók betöltöttségét, ill. statisztikai súlyát, dn_{kl} és dn_{lk} pedig az E_k és E_l nivók közti optikai átmeneteket jelentik. d értékét a sugárzás entrópia-sűrűségének kifejezésével lehet meghatározni:

$$\dot{\sigma}_f = \int_{\nu, \omega} k \frac{2\nu^2}{c^3} [(g+1)\ln(g+1) - g\ln g] d\nu d\omega, \quad (6,30)$$

ahol $g = \frac{c^3}{2\nu^2} N$, N azon kvantumok száma, amelyek az egységnyi térfogathoz, egységnyi térszögbe, egységnyi frekvencia-intervallumba tartoznak. Ezen kifejezés idő szerinti differenciálásával kapjuk, hogy

$$d\dot{\sigma}_{fi}^{(1)} = k \ln \frac{g+1}{g} d\dot{N}_{kl} d\nu d\omega.$$

A feltételezett egyensúly esetén $dn_{kl} dE_k = dn_{lk} dE_l$. Az E_k , ill. E_l nivók betöltöttségének $dn_{kl} dE_k$ változása, amely abszorpció, spontán emisszió és kényszerített emisszió révén jöhet létre, a sugárzási sűrűség és az Einstein-féle konstansok ismeretében kifejezhető. Végeredményben a luminofor sugárzással való kölcsönhatásából származó $d\dot{\sigma}_i^{(1)}$ elemi entrópia-sűrűség változása a következő alakban adható meg:

$$d\dot{\sigma}_i^{(1)} = kb(E_l, \nu, \omega) g_l \frac{2\nu^3}{c^3} \left[g \frac{n_k}{g_k} - (g+1) \frac{n_l}{g_l} \right] \left[\ln \frac{n_k g_l}{g_k n_l} - \ln \frac{g+1}{g} \right] dE_k dE_l d\omega, \quad (6,31)$$

ahol $b(E_l, \nu, \omega)$ az abszorpciós Einstein-féle koefficiens.

Hasonlóképpen annak figyelembevételével, hogy a nem

optikai átmenetek P_{kl} és P_{lk} gyakoriságai között a

$$\frac{g_k P_{kl}}{g_l P_{lk}} = e^{(E_l - E_k)/kT} \quad (6,32)$$

összefüggés áll fenn. Termodinamikai egyensúly esetén – és SZTYEPANOV /29/ szerint általában is – a luminofor és a hő-tartály közti kölcsönhatásból származó elemi entrópia-változást a

$$d\dot{S}_i^{(2)} = k P_{kl} g_k \left[\frac{n_k}{g_k} - \frac{n_l}{g_l} e^{\frac{E_l - E_k}{kT}} \right] \left[\ln \frac{n_k g_l}{g_k n_l} - \frac{E_l - E_k}{kT} \right] dE_l dE_k \quad (6,33)$$

kifejezéssel adhatjuk meg.

Mivel a (6,31) és (6,33)-ban szereplő szorzat mindig pozitív, az elemi entrópia-változás mindig nagyobb nullánál. Mazurenko szerint tehát a termodinamika II. főtétele ezen elemi folyamatoknál az átmeneti gyakoriságok tetszőleges értékei esetén is minden korlát nélkül érvényesül.

Mazurenko megfontolásaival szemben kétségek merülhetnek fel. a) Egyrészt azért, mert a fent tárgyalt esetben, amikor is egy lumineszkáló rendszer elemi részeiben lejátszódó folyamatokhoz tartozó entrópia-változást vizsgáljuk – amelynek mértéke függ az elemi résznek a preparátumban elfoglalt helyétől – nem helyes a sugárzási entrópia-sűrűség fogalmának felhasználása, ennek ugyanis csak homogén sugárzási tér esetén van fizikai értelme. b) Másrészt a sugárzási térnek az egyes térfogatelemekhez tartozó elemi entrópiaváltozásai sem tekinthetők egymástól függetlennek. Így a teljes entrópia-változás nem adható meg az egyes részek entrópia-válto-

zásainak összegeként, ha a vizsgált rendszer nincs a termodinamikai egyensúly állapotában. c) Ezenkívül a luminofor és a rezervoár közti kölcsönhatásból származó entrópia-változás kiszámításánál Mazurenko feltételezi a (6,32) egyenlet érvényességét, amely szigorúan csak termodinamikai egyensúly esetén teljesül. A rendszerben a gerjesztő fény hatására az egyensúlytól eltérő állapot alakul ki, ezért ez a feltételezés nem látszik kellően megalapozottnak.

1967-ben GLOWACKI /39/ szintén tanulmányozta a lumineszcencia határfok problémáját az irreverzibilis termodinamikai folyamatok szempontjából. Meggondolásait /39/, amelyekre itt részletesen nem szándékozunk kitérni, két egymástól erősen különböző felépítésű részre tagolta: más folyamatokat vesz tekintetbe a stokesi és másokat az anti-stokesi fluoreszcencia termodinamikai elemzésénél. Érdekes módon Glowacki arra a különös (szerintünk helytelen) eredményre jut, hogy az entrópia-tétel alapján csupán a stokesi tartományban lehet a hatásfokra egynél kisebb felső korlátot megadni, az anti-stokesi tartományban szerinte ilyen korlát nem létezik. Glowacki tanulmányának kritikai vizsgálata túlhaladja ezen értekezés keretét.

II. Kísérleti módszerek és eredmények

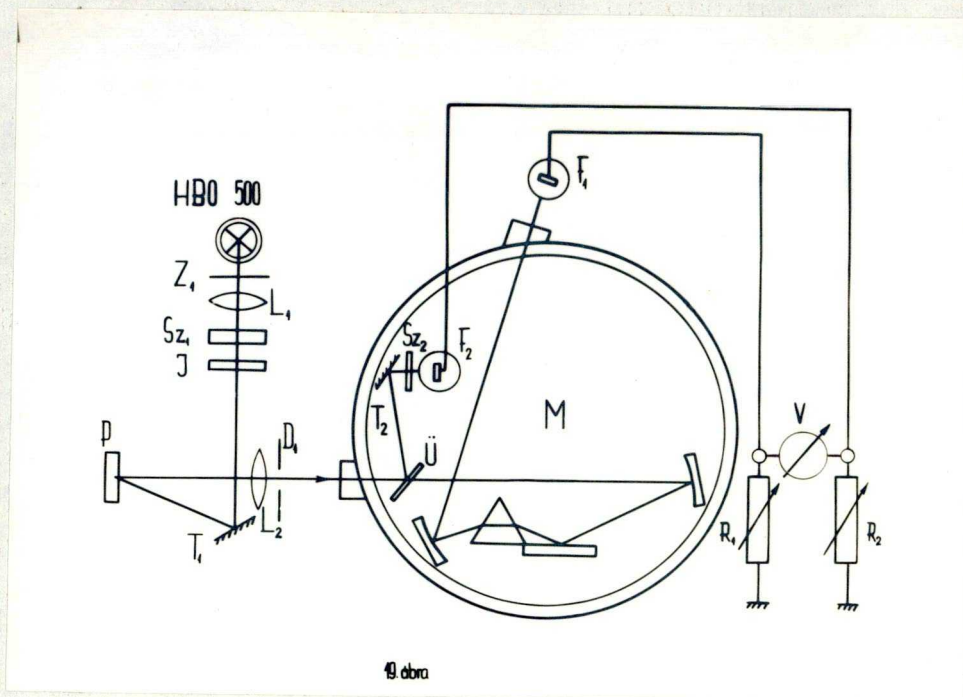
7.8. Az alkalmazott abszorpciós és fluoreszcencia emissziós spektrofotometriai eljárások

a) Az abszorpciós spektrum meghatározására egy Optica (Milano) gyártmányu, CF4 típusu rácsspektrofotométert használtunk. Eme készülék használata esetén az abszorpciós spektrum mérési hibája – az intézetünkben végzett korábbi vizsgálatok szerint – $\pm 1\%$ /40/. Mivel méréseinknél a /40/-ben adott feltételek betartására szigoruan ügyeltünk, becslésünk szerint az általunk mért abszorpciós spektrumok hibája a fenti értéket csak az abszorpciós spektrumok hosszuhullámu végénél haladhatja meg, ebben a tartományban ugyanis a korlátozott küvetta-hosszuságok miatt az említett feltételek már nem teljesülhettek szigoruan.

Egy, az intézetünkben épített abszorpciómérő-berendezés segítségével meghatároztuk néhány, igen kis koncentrációju oldat abszorpciós spektrumát is. Ezzel – a még beállítás alatt lévő – készülékkel végzett mérések hibája az előzőnél jelenleg még lényegesen nagyobb, de a $\pm 5\%$ -ot nem haladja meg.

b) A lumineszcencia spektrumok meghatározására egy, szintén az intézetünkben konstruált /41/ mérőberendezést

használtunk. A berendezés általunk felhasznált részét a 19. ábrán mutatjuk be.



19. ábra

Az Osram HBO 500 típusú igen nagy nyomású higanylámpa fényéből az L_1 lencse, a T_1 tükör segítségével, közel párhuzamos nyalábot vetít a P preparátumra. A gerjesztő fény monokromatikus voltát az I féminterferenciás szűrő biztosítja. Az Sz_1 vízszűrő, a Z_1 pedig optikai zár, ez utóbbi segítségével csak addig világítjuk meg a preparátumot, amíg a mérés tart. A keletkező lumineszcenciafényt az L_2 lencse képezi le az SPM-1 típusú flintüvegprizmás M monokromátor belépő részére. A D_1 diafragma a monokromátor helyes kivilágítását biztosítja. A monokromátorban, a belépő rés után elhelyezett vékony $Ü$ üveglemez a belépő, spektrálisan még fel nem bontott lumineszcenciafény kis hányadát a T_2 tükör

segítségével az F_2 fotoelektronsokszorozóra vetíti. Sz_2 a gerjesztő fény kiszűrésére szolgáló, keresztező Schott-szűrő. Az F_1 fotoelektronsokszorozóval mérhető a lumineszcenciafény - a rések által meghatározott - $\Delta\lambda$ sáv szélességű része. Az F_1 , $Q(\lambda)$ relatív kvantumérzékenységet az Osram gyár által $2850^\circ K$ színhőmérsékletre hitelesített lámpával határoztuk meg.

A fenti elrendezésnél F_1 és F_2 a preparátum ugyanazon helyéről kiinduló, a gerjesztő intenzitással arányos fényintenzitásokat mérnek. A gerjesztő fényiv esetleges ingadozása mindkét elektronsokszorozó fotoáramát, i_1 -et és i_2 -t azonosan befolyásolja, tehát a két áramerősség hányadosa konstans. A fotoáramok az R_1 és R_2 dekádellenállásokon feszültségeséseket hoznak létre, amelyek különbségét a V voltmérővel mérjük. Ha a feszültségkülönbség zérus, akkor $i_1 = i_2 R_2 / R_1$, illetőleg - mivel a fotoáramok a fényintenzitásokkal arányosak, az F_1 sokszorozó $Q(\lambda')$ relatív érzékenységeinek ismeretében a $B(\lambda')$ külső fluoreszcencia kvantumspektrum a

$$B(\lambda') = \text{const } i_2 \frac{R_2}{R_1} Q(\lambda') \quad (7,1)$$

összefüggés alapján határozható meg.

Mivel a preparátumot - jó közelítéssel - monokromatikus, párhuzamos és keresztmetszetében homogén sugárnyalábbal gerjesztjük, és a lumineszcenciafényből egy keskeny, a preparátum közepéből kiinduló, a gerjesztő fénnel antiparallelnak tekinthető nyalábot figyelünk meg, $B(\lambda')$ -ből az $f_q(\lambda')$ valódi fluoreszcencia kvantumspektrum a /42/-ben

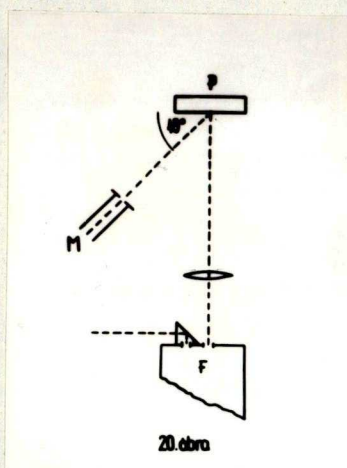
közölt módon kiszámítható.

Néhány - igen kis koncentrációju - oldat emissziós kvantumspektrumát nem a fenti készülékkel, hanem az Optica (Milano) CF 4 típusu spektrofotométer és egy speciális kivetta felhasználásával határoztuk meg.

8.5. A hatásfok meghatározására szolgáló mérési módszer;
a korábbi módszerek kritikai áttekintése

Már a korábbiakban rámutattunk arra, hogy a hatásfokfüggvény menetének kérdése jelenleg a lumineszcencia-kutatás egyik legfőbb problémája, ezért szükségesnek látszik a mérési eredmények összevetésén kívül az alkalmazott mérési módszerek tüzetesebb vizsgálata, és a lehetséges hibák felderítése. E célból röviden áttekintjük azokat a mérési módszereket, amelyeket általában a hatásfok-meghatározáshoz használnak (ill. használtak).

Mint ismeretes, először VAVILOV határozta meg néhány fluoreszkáló oldat hatásfokfüggvényének menetét, ill. egy-két oldat lumineszcencia-hatásfokának abszolút értékét /5/. Az általa használt készülék a 20. ábrán látható. Az M monokromátor résén kilépő közel párhuzamos sugárnyaláb a P preparátumra esik. A P-ből kilépő fluoreszcenciafény az F König-Martens fotométer egyik részére van leképezve. A fotométer másik részét a gerjesztő fényforrás spektrálisan bontatlan fénye világítja meg. Vavilov fényforrásként a látható spektrum-



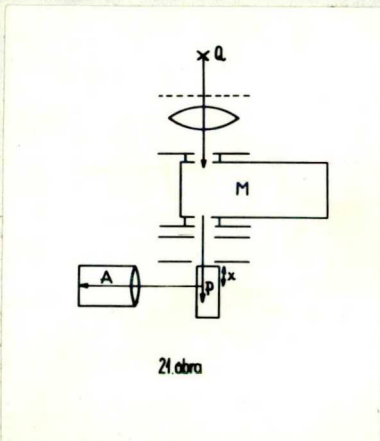
tartományban wolfram-lámpát, az ultrabolyában pedig higanylámpát használt. A wolfram-lámpa spektrális intenzitás-eloszlását Hefner-gyertya fényével való összehasonlítás útján határozta meg a higanylámpa vonalainak intenzitására pedig Landenburg mérési adatait /43/ használta fel. Méréseinél felté-

telezte, hogy P-ben a gerjesztő fény teljesen elnyelődik, ennek biztosítására $1 \cdot 10^{-2} - 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ koncentrációju oldatokat használt, és az emissziós spektrum hosszuhullámu tartományában emittált lumineszcenciafényt figyelte meg, ezért a lumineszcenciafény reabszorpcióját nem vette figyelembe. Ha a λ hullámhosszu gerjesztésnél F_λ a megfigyelt fluoreszcenciafény relativ energiája, és $I_0(\lambda)$ az abszorbeált gerjesztő fény energiájával arányos mennyiség, akkor a relativ fluoreszcencia energiahatásfok $\eta_e(\lambda) = \text{const } F_\lambda / I_0(\lambda)$.

A fent ismertetett mérismódszer több hibalehetőséget rejt magában. A vizuális megfigyelés miatt az eredmény relativ hibája legalább 2 %, ehhez járul még az összehasonlító fényforrás intenzitás-eloszlásának vizuális meghatározásából, ill. táblázatos adataiból és a sáv-szélesség korrekció közelítő jellegéből származó hiba; kérdéses továbbá az, hogy a teljes abszorpció minden gerjesztő hullámhossznál megvalósult-e. Egészen bizonyos az, hogy a reabszorpció, ill. az ebből származó szekunder fluoreszcencia az eredményeket erősen befolyásolta. Meggyőződésünk mindezek ellenére az, hogy a Vavilov által megadott hatásfok-görbék jól írják

le a hatásfoknak a gerjesztő hullámhossztól való tényleges függését, és csak kisebb korrekcióra szorulnak. Érdekes ezzel kapcsolatban megjegyezni, hogy már Vavilov rámutatott arra, hogy a Stokes gerjesztés tartományában az energiahatásfok nem szigorúan arányos a gerjesztő fény λ hullámhosszával, azaz a kvantumhatásfok nem független λ -tól.

JABLONSKI /44/ 1933-ban meg akarta ismételni Vavilov méréseit olyan kis koncentrációjú oldatok felhasználásával, amelyeknél a reabszorpció hatása már elhanyagolható. A lumineszcencia-intenzitás erős csökkenése miatt a mérés König-Martens fotométerrel már nem volt elvégezhető, ezért egy igen egyszerű fotografikus eljárást dolgozott ki. A P fluoreszkáló festékoldatot monokromatikus, párhuzamos 6-7 nm sáv szélességű fénnel gerjesztette. Az A fotografáló kamrát a gerjesztő fény irányára merőlegesen helyezte el, így a gerjesztő fény nem jutott a fotografiai lemezre.



A fluoreszcenciafény $F(\lambda')$ intenzitása nyilvánvalóan arányos a gerjesztő fény $I_0(\lambda)$ intenzitásával, az $\eta(\lambda)$ hatásfokkal, a $k(\lambda)$ abszorpciós együtthatóval, és függ a megfigyelt réteg helyétől (l. a 25. ábrát) /45/. A λ_1 és λ_2 hullámhossz-

szakhoz tartozó hatásfokok viszonya az

$$\frac{\eta(\lambda_1)}{\eta(\lambda_2)} = \frac{F(\lambda_1, x_1) I_0(\lambda_2) k(\lambda_2)}{F(\lambda_2, x_2) I_0(\lambda_1) k(\lambda_1)} e^{k(\lambda_1)x_1 - k(\lambda_2)x_2} \quad (8,1)$$

formulával fejezhető ki. Itt x a kivető első felülete és

a megfigyelt réteg helye közötti távolság. Jablonski az egyszerűség kedvéért az $x_1 = x_2 \approx 0$ helyen, azaz a belépés helyén keletkező lumineszcenciafényt figyelte meg, az $F(\lambda_1) : F(\lambda_2)$ viszonyt a film feketedéseiből, a gerjesztő fény $I(\lambda)$ relativ intenzitását, ill. az $I(\lambda_2)/I(\lambda_1)$ viszonyt pedig termoelem segítségével határozta meg. A $k(\lambda)$ abszorpciók együtthatót is fotografikus módszerrel mérte.

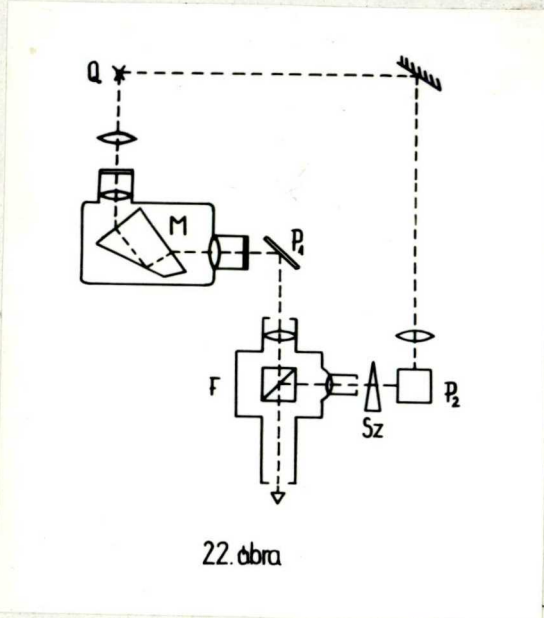
A Jablonski által vizsgált $\approx 10^{-3}$ mol/l koncentrációjú oldatok esetében a reabszorpcióból származó hiba valóban lényegesen kisebb lehetett, mint Vavilov méréseinél, azonban a filmek kiértékelésének hibája nem sokkal kisebb, mint a vizuális megfigyelésé. Újabb hiba származhatik abból is, hogy a teljes lumineszcencia-spektrumot figyelte meg, amely főleg rövidhullámú részén kissé függ a gerjesztő fény hullámhosszától, és abból is, hogy a film spektrális érzékenysége a kérdéses spektrumtartományban nem konstans.

Az ismertetett fotografikus hatásfokmérő módszert később igen sokan alkalmazták, többek között TUMERMAN is /46/ az e módszerrel kapott $\eta(\lambda)$ görbékét használta fel a hatásfok hőmérsékletétől való függésének vizsgálatánál.

1942-ben SZOLOMIN az előbbiektől eltérő módszert dolgozott ki, amellyel viszonylag kényelmesen meg lehet határozni a hatásfokgörbékét. Ennek lényege a következő /16/.

A vizsgált P_1 festékoldatot monokromatikus fénnel gerjesztjük, az oldat koncentrációját úgy választjuk meg, hogy a gerjesztő fény benne teljesen elnyelődjék. Egy másik, ugyanezen festékoldatot tartalmazó P_2 kuvettát pedig spektrá-

lisan bontatlan gerjesztő fénnel világítjuk meg (22. ábra). A két küvetta felületét hasonlítjuk össze az F Fabry-Hellhoff-féle fotométer segítségével, és az Sz szürke ékkel, a P_2 -

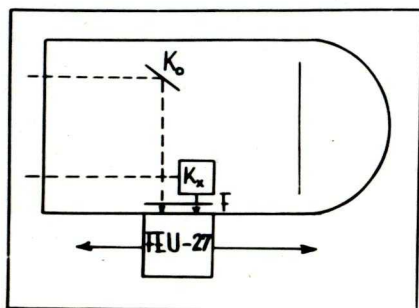


-ből kilépő fényt ismert módon addig gyengítjük, amíg a fotométerben a két felület azonos fényességűnek látszik. Ha mármost azonos hullámhosszánál két különböző anyagot vizsgálunk a fenti módon, és az egyik anyag hatásfoka ismert, akkor a két esetben mért gyengítések A

hányadosa egyenlő a két anyag hatásfokainak hányadosával, mivel mindkét esetben azonos az elnyelt gerjesztő fény energiaeloszlása. E módszer alkalmazhatóságának egyik feltétele az, hogy a lumineszcencia-spektrum alakja független legyen a gerjesztő fény hullámhosszától. Az így kapott eredményeket az alkalmazott nagy koncentráció, és az emiatt fellépő reabszorpció és szekunder fluoreszcencia miatt csak közelítő jellegűnek szabad tartanunk, a mérés hibájához ebben az esetben még az összehasonlító anyag hatásfokának mérési hibája is hozzájárul.

A mérőmódszerek fejlődésének későbbi szakaszában a vizuális és fotografikus módszer háttérbe szorult, és ma detektálásra általában fotoelektronsokszorozót és ehhez kapcsolt galvanométert vagy erősítőt használnak, amiáltal a mérések lényegesen pontosabbakká váltak. Eme újabb fotoelektromos

módszerek közül kettőt tárgyalunk részletesen, az egyik az intézetünkben kidolgozott és általunk is használt módszer, a másik egy, az excitációs spektrum mérésén alapuló módszer. Ezen utóbbi a mi szempontunkból azért is érdekes, mivel a /22/-ben közölt hatásfokgörbéket – amelyek szerint a Vavilov törvény nem teljesül – ezzel a módszerrel határozták meg. A készülék leírását GURINOVICS közölte /47/.



23. ábra

A 23. ábrán az általa használt SzF-10 spektrofotométer megfelelően átalakított kétsugaras feltétje látható. Az egyik fényutban a vizsgálandó K_x lumineszkáló anyag, a másik fényutban pedig a K_0 szilárd lumineszkáló anyag ("vörös 640 lumogén") van elhelyezve. A K_x , ill. K_0

preparátumokból a gerjesztő fény irányára merőlegesen kilépő I_1 , ill. $I'_0(\lambda)$ intenzitású – mérendő, ill. összehasonlítható – lumineszcenciafény a gerjesztő fényt kiszűrő F színszűrőn keresztül jut a fotométer indikáló, ill. regisztráló részébe, amely százalékos transzmisszió mérésre van kapcsolva. A készülék így az $I_1/I'_0(\lambda)$ hányadost rajzolja fel. A mérésnél a szerzők feltételezik, hogy a K_0 -ra eső összes lumineszcenciafény elnyelődik, továbbá, hogy a gerjesztő fényével arányos a K_0 -ból kilépő lumineszcenciafény energiája, és az arányossági tényező független a hullámhossztól, tehát a felrajzolt $I_1/I'_0(\lambda)$ görbe a vizsgált anyag gerjesztési spektru-

mával arányos. Marmost ismeretes, hogy ha K_x méreteit úgy választjuk, hogy teljesüljön a $k(\lambda) \cdot l \ll 1$ feltétel, akkor a lumineszkáló anyag abszorpciós együtthatója és a gerjesztési szinképe között a következő arányosság áll fenn

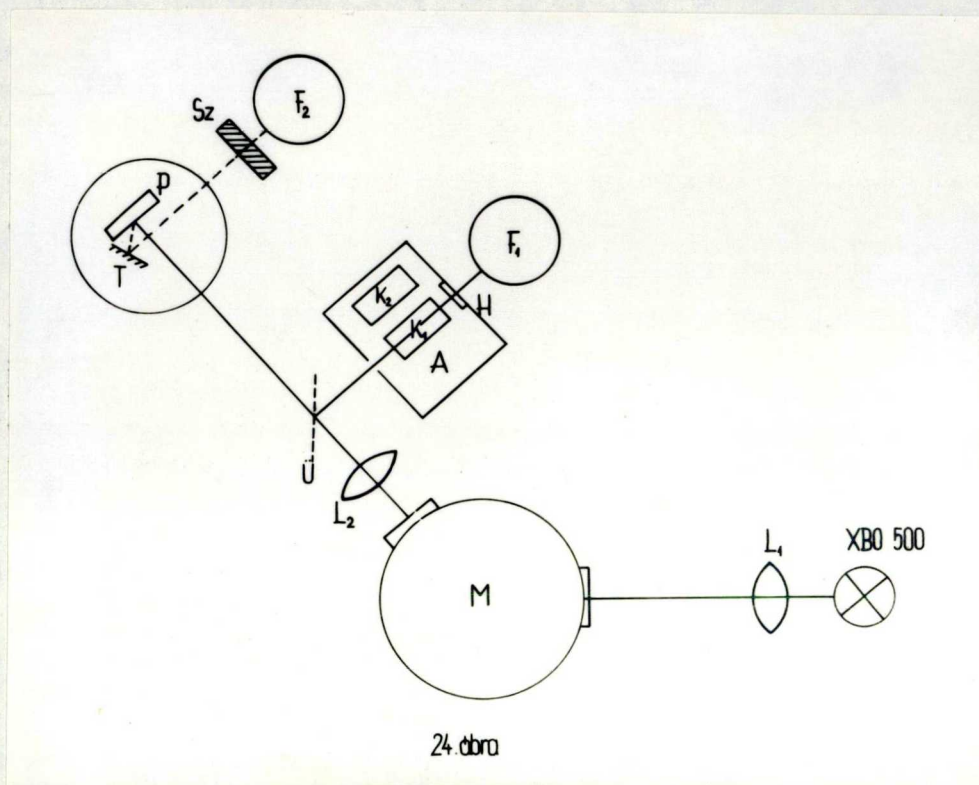
$$\frac{J_l}{I_0(\lambda)} = \alpha k(\lambda) l ; \quad (8,2)$$

itt az α együttható a geometriai elrendezéstől és a lumino-for hatásfokától függ, közelebbről $\alpha = \text{const } \eta_q(\lambda)$. Ha tehát megfelelő léptékben egymásra rajzoljuk a vizsgált anyag excitációs és abszorpciós spektrumát, akkor azok csak abban az esetben térnek el egymástól, ha az $\eta_q(\lambda)$ kvantumhatásfok nem konstans. Ilyen esetben a két függvény hányadosát véve, a hatásfok kiszámítható.

Az excitációs spektrumból történő hatásfok meghatározás a legegyszerűbben kivitelezhető módszerek egyike, bár pontossága nem túlságosan nagy. A /22/-ben leírt hatásfokgörbék helyessége mégis vitatható, a felhasznált "vörös 640-es lumogén" kvantumhatásfoka ugyanis – amint azt KOZMA mérései /48/ is mutatják – nem független a hullámhossztól, és reflexiója is erősen változik a kérdéses spektrumtartományban. Ezért $I_0'(\lambda)$ a gerjesztő fény $I_0(\lambda)$ eloszlásától nem csak egy hullámhossztól független konstanssal különbözik.

1961-ben intézetünkben egy olyan módszert dolgoztak ki, amellyel a fentieknél lényegesen pontosabban lehet meghatározni a hatásfokfüggvény menetét és abszolút értékét /49/, és amelynél figyelembe lehet venni a szekunder lumineszcencia hatását, ill. olyan feltételeket lehet teremteni, hogy

ennek hatása elhanyagolható legyen. Az általában előforduló és az előbbiekben említett hibákat részben sikerült kiküszöbölni, ill. számítással figyelembe venni. A 24. ábrán látható az általunk használt készülék, amelyet HORVAI ál-



litott össze /15/, és lényegében azonos a /49/-ben leírttal, eltérés csupán a megfigyelés módjában van. Az XBO 500 xenonlámpa ivének képét az L_1 kvarclencse állította elő az SPM-1 kvarcprizmás M monokromátor belépő részén. A kimenő rész képét az L_2 kvarclencse vetíti az oldatot tartalmazó P kvarc-küvetta első felületére. A gerjesztő fény kis hányada a mérés hullámhossztartományában konstans áteresztőképességű U kvarclemezzről reflektálódva a H homályos kvarclemezen szóródik, és megfelelő diafragmával való gyengítés útján jut az

F_1 , RCA 1P28 típusú fotoelektronsokszorozó fotokatódjára, a P-ben keletkező lumineszcenciafény a T fémtükörről az Sz üveg-, vagy interferenciás szűrőn át az F_2 (EMI 9558 A) fotoelektronsokszorozóra esik. A reflexiós szekunder lumineszcencia /3/ hatásának kiküszöbölése céljából a P preparátum egy, a gerjesztés és megfigyelés felé eső oldalain kvarcablakkal ellátott, kívül tussal befestett, vízzel töltött edénybe merül. A fotoáramok mérése katódkövető erősítő segítségével történt, egy-csőves rácskompenzációs módszerrel. Az érzékelő rendszer spektrális érzékenységet termoelem segítségével határoztuk meg.

Az ábrán látható Sz szűrőt úgy választottuk meg, hogy a megfigyelésre kerülő lumineszcenciafény reabszorpciója elhanyagolható legyen. Feltételezve, hogy a lumineszcencia-spektrum hosszuhulláma része nem függ a gerjesztő fény hullámhosszától, a kvantumhatásfokot az F_1 és F_2 fotoelektronsokszorozó $I_1(\lambda)$ és $I_2(\lambda)$ fotoáramából az

$$\eta_q(\lambda) = d \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda) Q(\lambda) (1 - e^{-K(\lambda)l}) (1 - \kappa)} \quad (8,3)$$

formula alapján számítottuk ki. Itt $Q(\lambda)$ az F_1 fotoelektronsokszorozó egységnyi fotoáramának megfelelő gerjesztő kvantumáram, κ a megfigyelésre jutó szekunder és primer lumineszcenciafotonok számának viszonyát jelentő mennyiség, d hullámhossztól független tényező. Mivel az alkalmazott berendezésnél a gerjesztő sáv szélesség 5-10 nm, ezért az erre vonatkozó átlagos abszorpciós együtthatót is meghatároztuk, ez ugyanis lényegesen eltérhet az abszorpcióméréseknél hasz-

nált Optica CF 4 spektrofotométerrel nyert, mintegy 0,3 nm sávszélességre vonatkozó abszorpciós koefficiénstől. Erre a célra szolgál az A abszorpciómérő feltét, amellyel a gerjesztő sávszélességre vonatkozó abszorpciós együtttható közvetlenül meghatározható.

9.6. A vizsgált lumineszkáló rendszerek leírása

A vizsgálataink tárgyát képező oldatokat úgy választottuk meg, hogy egyrészt azok szinképei a látható spektrumtartományban, annak különböző területein helyezkedjenek el, másrészt az abszorpciós és emissziós szinképek erősen átfedjék egymást. Ezt utóbbi korlátozásra - amely egyébként megnehezíti a méréseket - azért volt szükség, mert az ellenőrzendő összefüggések nagy része csak abban az átfedési tartományban ellenőrizhetők, amelyben az abszorpciós koefficiénst elfogadható pontossággal meg tudjuk mérni. Mivel célunk az elméleti meggondolások helyességének vizsgálata, nem kerestünk új anyagokat, hanem a hasonló típusu vizsgálatokhoz igen gyakran felhasznált, közismerten jó hatásfokkal lumineszkáló, stabilis, könnyen kezelhető festékeket alkalmaztunk.

A vizsgált lumineszkáló anyagok és az oldószerek tisztítását - ha az szükséges volt - a szokásos, intézetünkben általában már jól bevált módszerekkel végeztük, ill. ellenőriztük a tisztaság mértékét. Itt jegyezzük meg, hogy az

igen kicsiny (10^{-8} mol/l) koncentrációju oldatokon végzett méréseink is az oldószereink és a felhasznált adalékanyagok megfelelő mértékü tisztaságát igazolják.

A felhasznált oldatok összetételét röviden az alábbiakban ismertetjük.

3,6-diaminoakridin: Chinoin gyártmányu xantakridinből - amely 3,6-diaminoakridin és tripaflavin keveréke - állítottuk elő a /15/-ben leírt módon. A többszöri kristályosítással tisztított terméket megfelelő mennyiségben 96 %-os etilalkoholban oldottuk. A kész oldat minden esetben 6 % ecetsavat tartalmazott. Oldataink 3,6-diaminoakridin koncentrációja $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2,5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l volt.

Tripaflavin: szintén Chinoin gyártmányu xantokridinből állítottuk elő /15/. Oldószerként $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l sósavat tartalmazó 96 %-os etilalkoholt használtunk - az $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ és $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l tripaflavin koncentrációju - oldataink készítéséhez.

Fluoreszcein: a "Finomvegyszerkészítő KTSZ"-től beszerzett festéket házilag tisztítottuk /15/. Az $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $2,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ és $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l fluoreszcein koncentrációju oldataink oldószere $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l NaOH-t tartalmazó, 15 % víz, 85 % etilalkohol elegy.

Eozin: a Michrome gyártmányu eozin tisztítása a fluoreszceinhez hasonló módon történt. A vizsgált oldatok eozin

koncentrációja $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $2,5 \cdot 10^{-5}$ és $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, az oldószer pedig $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l NaOH-t tartalmazó, 15 % víz, 85 % etilalkohol elegy.

Rhodamin B: Merck A.G. gyártmányu, pro analysi tisztasági fokú festéket használtunk fel. Az oldószer 96 %-os etilalkohol. Az $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $2,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ és $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l koncentrációju oldataink mindegyike 6 % ecetsavat tartalmazott.

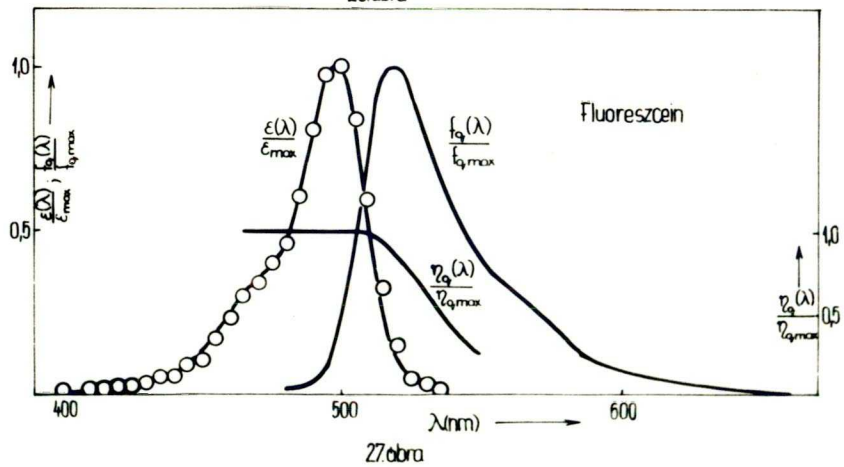
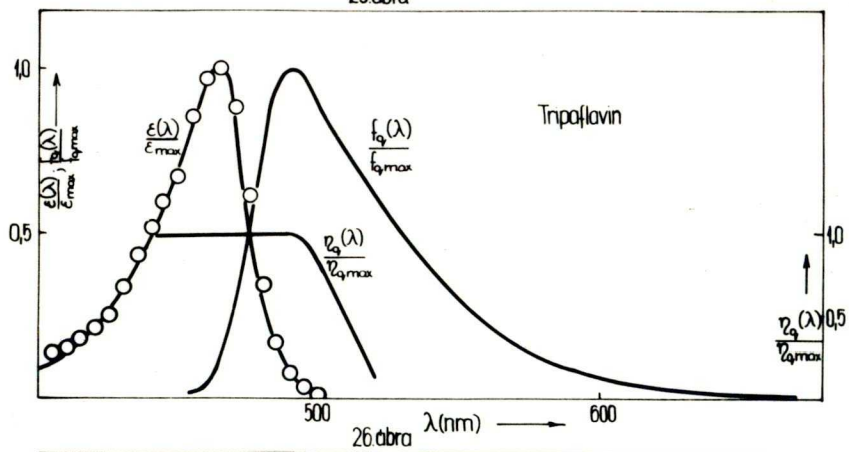
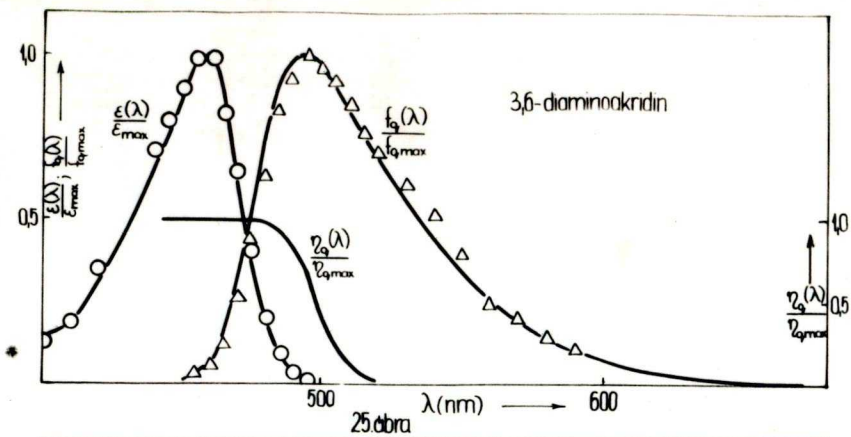
Antracén: A pro analysi minőségű, nitrogén atmoszférában kétszeres szublimációval tisztított antracént hexánban oldottuk. A vizsgált oldat koncentrációja $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l volt.

10.§. Mérési eredmények

Amint azt a bevezetésben leírtuk, célul a II. fejezetben tárgyalt elméleti összefüggések érvényességének vizsgálatát tűztük ki. Ennek érdekében meg kellett határoznunk a vizsgált lumineszkáló rendszerek abszorpciós és emissziós spektrumait, abszolút energia- és kvantumhatásfokait, valamint az utóbbiaknak a gerjesztő hullámhossztól való függését. Mivel a későbbiekben mérési eredményeinket különböző szempontok szerint fogjuk vizsgálni, szükségesnek látjuk ezek együttes ismertetését, rámutatva az egyes jellemzők meghatározásánál megvalósított speciális (kísérleti) körülményekre.

Az egyes anyagok abszorpciós spektrumát több különböző festékkoncentrációju oldat abszorpciós spektrumának átlagaként határoztuk meg (az egyes koncentrációkra nézve l. 9.8-t) A vizsgált tartományban ugyanis a moláris dekadikus extinkciókoefficiens értéke a koncentrációtól gyakorlatilag függetlennek mutatkozott. Az így nyert abszorpciós szinképek - folytonos vonallal kihuzva - a 25-29. ábrán láthatók, az egyszerűség kedvéért itt az $\varepsilon(\lambda)/\varepsilon_{\max}$ relativ szinképet ábrázoltuk az $\varepsilon_{\max}$ értékeit pedig az 1. táblázatban tüntettük fel. Az $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l 3,6-diaminoakridin, $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l tripaflavin, $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l fluoreszcein, ill. $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l rodamin B oldatok abszorpciós spektrumait - amelyeket a már említett beállítás alatt álló készülékkel mértük - a 25., 26., 27. és 29. ábrán üres körökkel jelöltük. Amint az az ábrákon is jól látható, az abszorpciós szinkép alakja ebben a viszonylag tág koncentráció tartományban is változatlan.

Az emissziós spektrumokat a 7.8 b. pontjában leírt módszerrel határoztuk meg. A mérésnél használt küvetták rétegvastagságát úgy választottuk meg, hogy a fellépő szekunder fluoreszcenciának még ne legyen spektrális hatása /3/, ezért a mérési eredményeket csak reabszorpcióra korrigáltuk. Gerjesztésre a rodamin B oldatoknál 546 nm-es, a többi anyag oldatainál pedig 436 nm-es higanyvonalat használtunk. Az egyes anyagok különböző koncentrációju oldatainak emissziós spektrumai között 1 %-nál nagyobb eltérés nem volt, ezért a mérések középértékeként nyert $f_q(\lambda)/f_{q \max}$ spektrumokat



1. táblázat

Fluoreszkáló anyagok; oldószer	$\epsilon_{\max} 10^{-3}$	$\eta_q(\lambda_e)$	$\eta_e(\lambda_e)$	ω_0^ϵ (10^{12}sec^{-1})	ω_0^B (10^{12}sec^{-1})	ω_0^F (10^{12}sec^{-1})
3,6-diaminoakridin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	54,53	0,58 $\lambda_e = 436 \text{nm}$	0,49	632,6	632,5	635,2
Triptafavin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	64,07	0,43 $\lambda_e = 466 \text{nm}$	0,39	629,6	629,5	628,6
Fluoreszcein 85% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 15\% \text{H}_2\text{O}$	88,46	0,88 $\lambda_e = 436 \text{nm}$	0,70	590,3	590,1	591,2
Bozin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	105,19	0,48 $\lambda_e = 436 \text{nm}$	0,33	562,8	563,6	565,1
Rodamin B $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	113,13	0,58 $\lambda_e = 546 \text{nm}$	0,52	531,0	531,5	532,6

- amelyek szintén folytonos vonallal kihuzva láthatók a 25-29. ábrákon - használtuk fel számításainkhoz. a 27., 29. ábrákon Δ -gel jelölt mérési pontok a kicsiny koncentrációju oldataink (3,6-diaminoakridin: $1 \cdot 10^{-7}$, rodamin B: $1 \cdot 10^{-7}$) emissziós spektrumát jelentik. Ez utóbbiaknál a mérés hibája az előzőknél lényegesen nagyobb, ennek ellenére a spektrumok egyezése kielégítő, és ez alátámasztja azt a nézetünket, hogy az oldatok higitásával azokban kémiai jellegű változás nem történik.

Az $\eta_q(\lambda)/\eta_q \text{ max}$ relativ kvantumhatásfoknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függését a közepes, 10^{-4} mol/l koncentrációju oldatokkal határoztuk meg a 8. §-ban leírt módszerrel. A felhasznált kuvetta vastagsága minden esetben 1 cm volt, ezért a mért értékeket reabszorpcióra és szekunder lumineszcenciára korrigálnunk kellett a (8,3) formula felhasználásával. Az így nyert eredmények a 25-29. ábrákon folytonos vonallal kihuzva láthatók.

Az $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l koncentrációju oldataink abszolút kvantum- és energiahatáfokát az 1. táblázatban adjuk meg. A táblázatban λ_e jelöléssel feltüntettük azokat a gerjesztő hullámhosszakat, amelyekre ezek az értékek vonatkoznak. Az abszolút kvantumhatásfok értékeire, meghatározására vonatkozóan /41/- és /42/-re hivatkozunk.

A 30. ábrán a hexánban oldott antracén abszorpció, emissziós spektrumait és relativ hatásfokfüggvényét tüntettük fel. A mérési adatokat HORVAI /15/ munkájából vettük át.

11. §. A szimmetria-relációk érvényességének vizsgálata

A 4. §-ban részletesen tárgyaltuk a lumineszcencia-jel-
lemzők (abszorpciós és emissziós spektrum, hatásfok) közöt-
ti elméleti összefüggéseket, és azon feltételeket, amelyek
mellett ezek érvényessége várható. Célunk a továbbiakban
az, hogy az e relációkból meghatározható mennyiségek érté-
keit összevessük a kísérleti úton nyert adatokkal, és ily-
módon választ próbáljunk kapni azon kérdések egy részére,
amelyek az elmélettel kapcsolatban felmerültek. Ennek ér-
dekében először a kísérleti adatokból meghatároztuk a (4,16)
és (4,17) un. szimmetria-relációkban szereplő ν_0 értékét,
valamint a T^* effektív hőmérsékletet. Ez utóbbi azért volt
szükséges, mert (4,16) és (4,17) a (4,10) módosított Sztje-
panov összefüggés felhasználásával adódott és így értelem-
szerűen az ebből – a (4,11) segítségével – meghatározható
 T^* -okat kell felhasználnunk a (4,18), (4,19) egyenletekben
is. A vizsgált rendszerekre meghatározott T^* értékek a $T =$
 $= 297 \pm 3^\circ \text{ K}$ mérési hőmérséklettől lényegesen eltérést
csak a tripaflavin esetében mutattak ($T^* = 330,8^\circ \text{ K}$). Ennek
ellenére számításainkhoz minden esetben T helyett T^* -ot
használtuk fel.

A ν_0 tiszta elektronátmeneti frekvenciát három külön-
böző módszerrel határoztuk meg.

a) A (3,1) Blohincev-féle szimmetria-relációból oly-
módon, hogy megállapítottuk az egyenlő magasságának fel-

rajzolt $\varepsilon(\omega)/\varepsilon$, $f_q(\omega)/\omega^3$ függvények metszéspontjához tartozó ω_0^B frekvenciát (l. a 31-35. ábrákat).

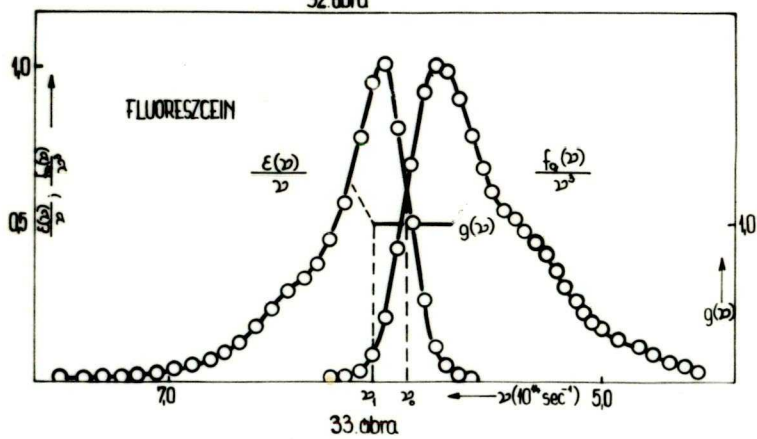
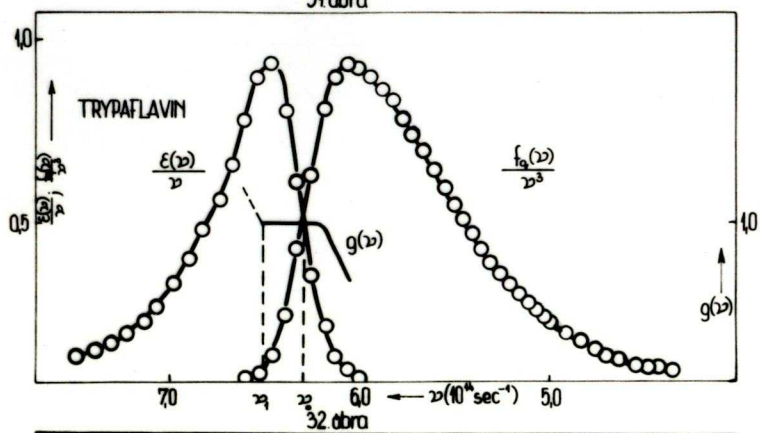
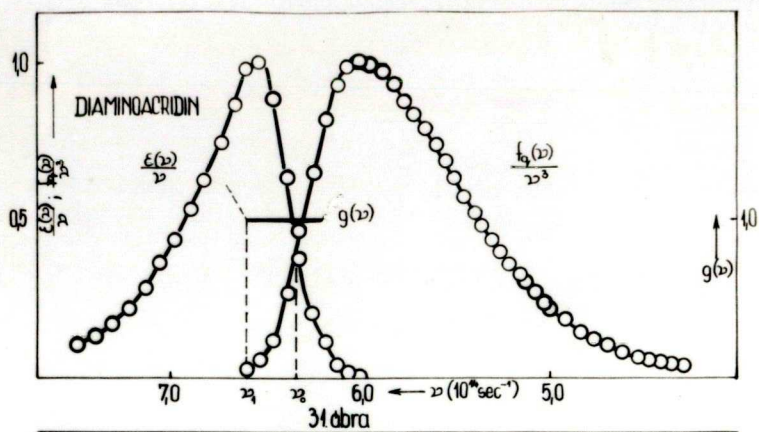
b) Az abszorpciós spektrum és a hatásfokfüggvény ismeretében kiszámítottuk a (4,13)-ban szereplő $\varphi(\omega)$ függvényeket, és meghatároztuk az ezek maximumhelyéhez tartozó frekvenciákat (36. ábra, 1-5 görbe).

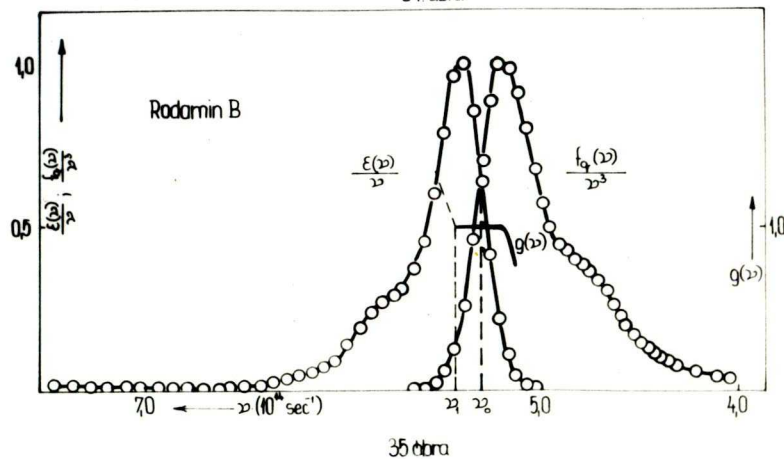
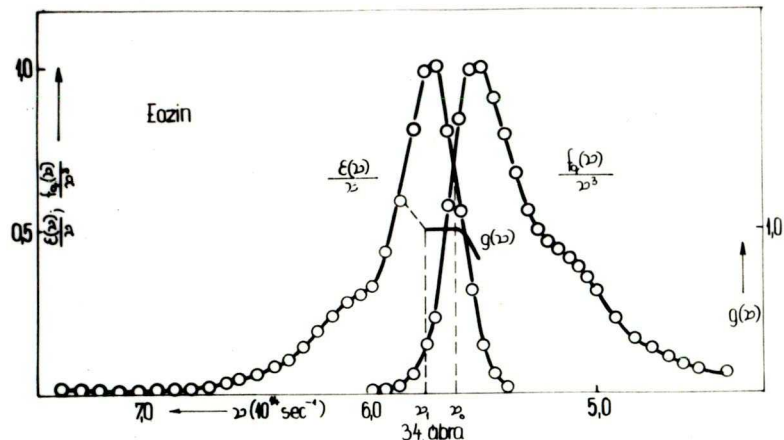
c) A (4,14) összefüggésből nyert $\varphi(\omega)$ -t, ill. $\lg \varphi(\omega)$ -t ábráztuk az előzőhöz hasonlóan (36. ábra, 6-10 görbe), és megállapítottuk a maximumhelyhez tartozó ω_0^F frekvenciát.

A ω_0 fenti módon nyert értékeit az 1. táblázatban adjuk meg. Jól látható, hogy lényeges eltérés az ugyanazon anyagra vonatkozó, különböző módszerrel meghatározott frekvencia értékek között nincs. Érdekes viszont az, hogy a (4,14)-ből meghatározott ω_0^F mindig nagyobb a (4,13)-ból adódó ω_0^ε -nál. Ennek az eredménynek az értelmezésére itt nem térünk ki, csak utalunk arra, hogy feltehetőleg ez kapcsolatba hozható a festékmolekulák környezetükkel való kölcsönhatásával, és a ω_0^F -nek a ω_0^ε -hoz viszonyított helyzete igen erősen függ a felhasznált oldószer tulajdonságaitól.

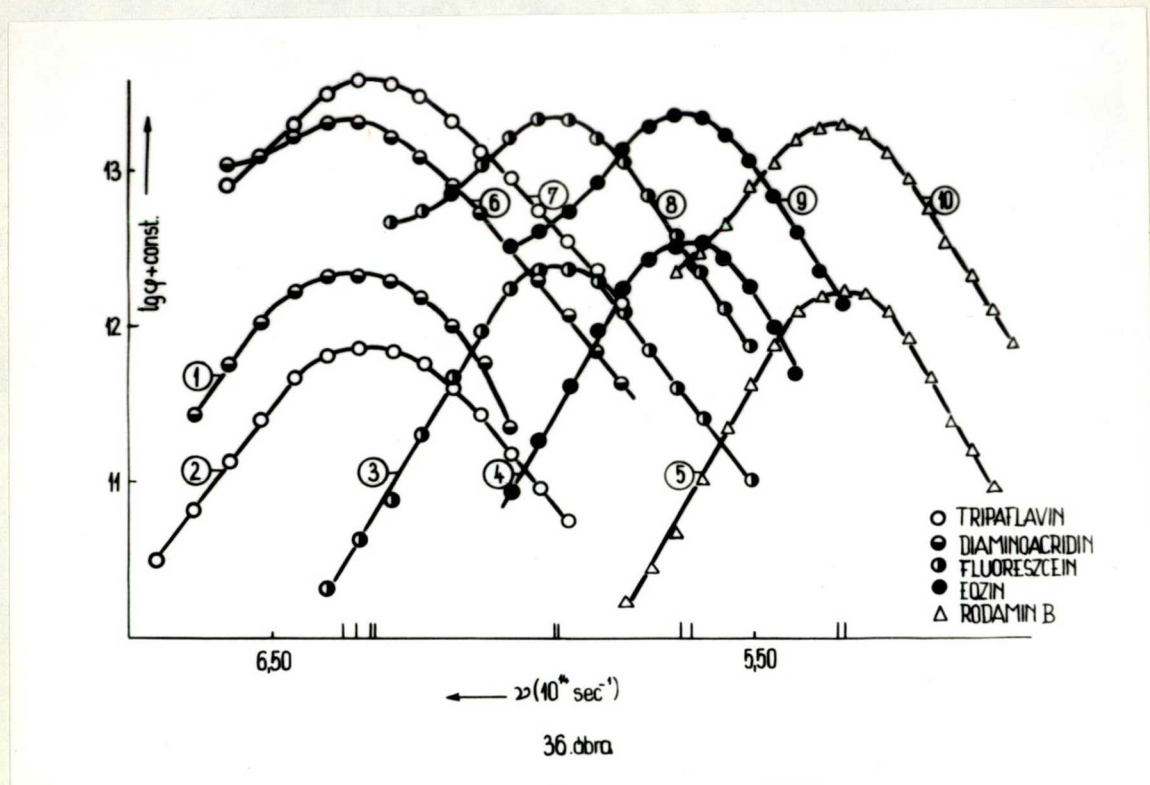
A következőkben összehasonlítjuk mérési adatainkkal a (4,18) és (4,19) összefüggésekből számítható hatásfok, ill. $f_q(\omega)$ értékeket, és megvizsgáljuk a (3,1) reláció érvényességi tartományát is.

1. A (3,1) formulával megadott Blohincev-féle reláció érvényességi tartományát oly módon állapítottuk meg, hogy kiszámítottuk a $g(\omega)$ hányadosokat (l. (4,20)). $g(\omega)$ -nek a reláció érvényessége esetén állandónak kellene lennie, azaz egye-



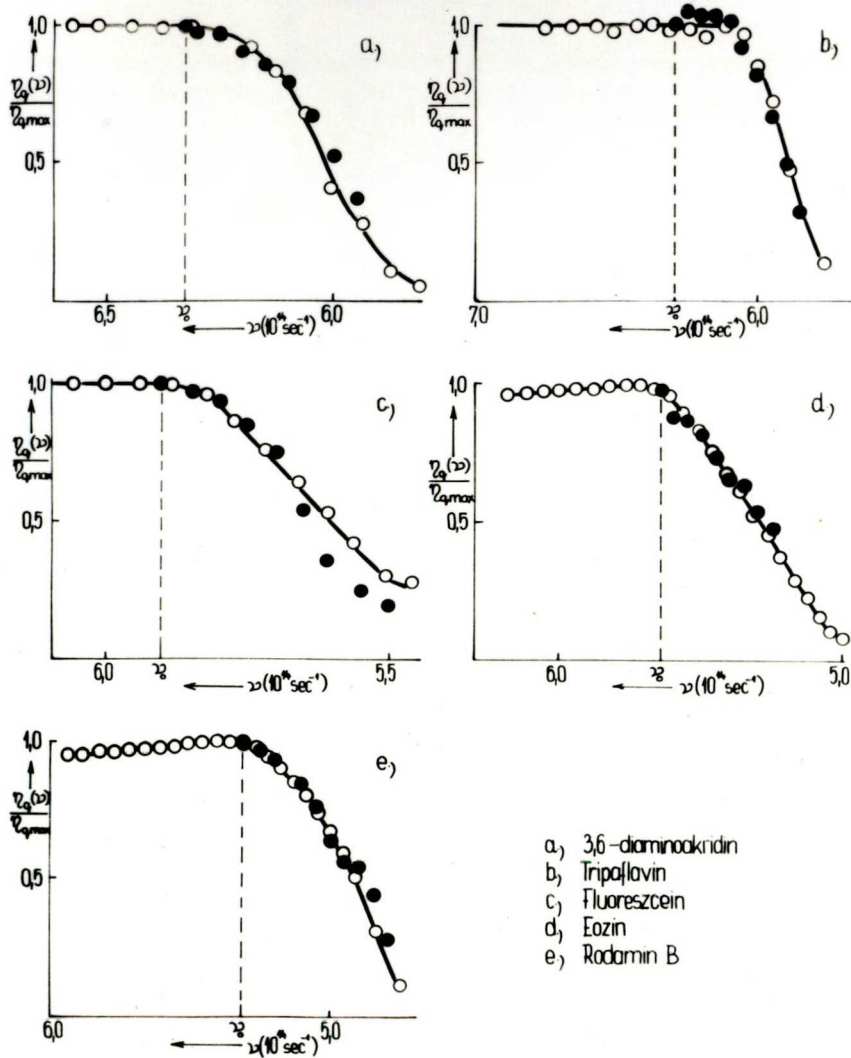


nest kellene adnia. A 31-35. ábrákon ezt az egyenest ω_0 -tól a növekvő frekvenciák felé addig a ω_1 abszcisszáig húztuk ki folytonos vonallal, amíg $g(\omega)$ hányados $\pm 10\%$ eltéréseken belül valóban állandónak mutatkozott, a $\omega_0 - \omega_1$ intervallumban tehát az eredeti (3,1) reláció – a fenti megközelítéssel – érvényesnek tekinthető. A ω_0 -tól jobbra, a kisebb frekvenciák tartományában azonban $g(\omega)$ már $\omega_1 - \omega_0$ -nál kisebb interval-



lumon belül erősen eltér az egyenestől. Kivételt képez esetünkben a fluoreszcein (33. ábra), amelynél $g(\omega)$ viszonylag széles tartományban konstans marad, olyan kicsiny $f_q(\omega)$ értékig, amelyeknél már megbízhatóan nem számítható ki. A $g(\omega)$ függvény letörése abban a tartományban, amelyben $\eta_q(\omega)$ is általában csökkenni kezd, a (4,12) helyességét és egyben a hatásfokfüggvény anti-stokesi esését bizonyítja.

2. A (4,19) összefüggés kísérleti ellenőrzésével kapcsolatban a 37. a-e. ábrát mutatjuk be. Az ábrákon a teli körök jelentik az abszorpciós spektrumból (4,19) szerint számított hatásfokfüggvényt, a folytonos vonallal kihuzott görbe pedig a mért $\eta_q(\lambda)/\eta_{q,max}$ hatásfokfüggvényt (az üres körök a mérési pontokat jelentik). A számításokhoz - a



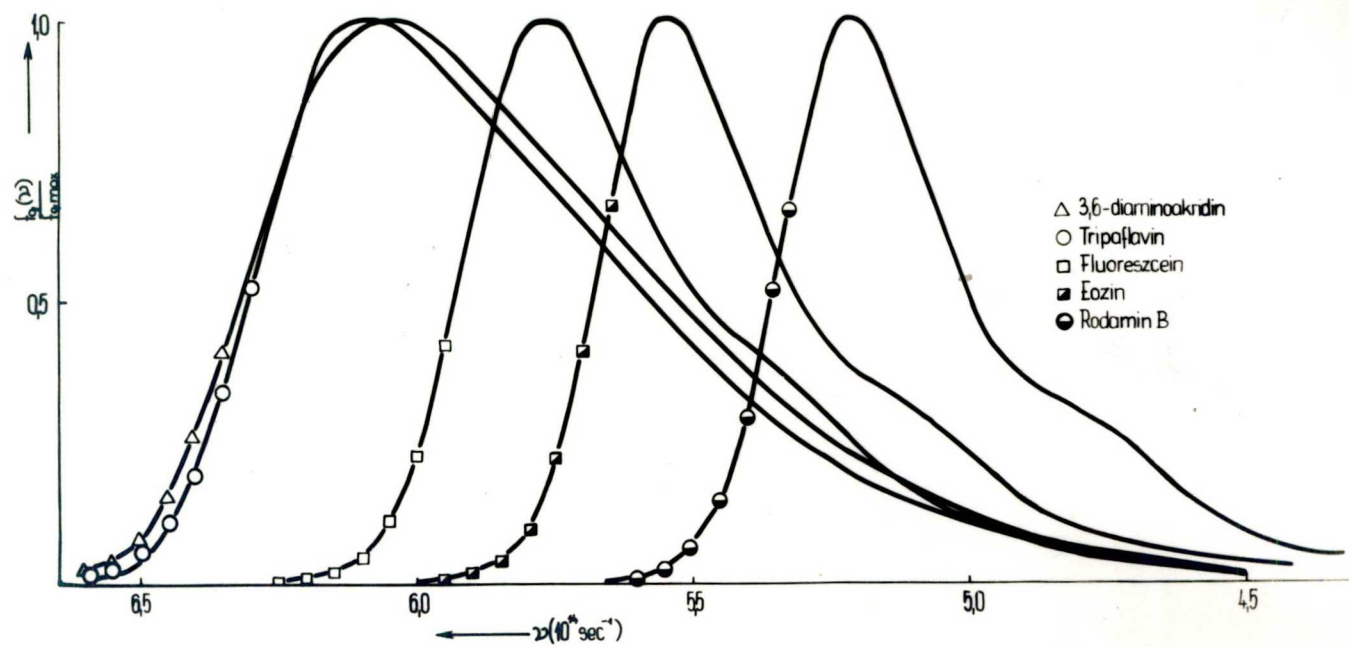
- a) 3,6-diaminoakridin
- b) Tripaflavin
- c) Fluorescein
- d) Eozin
- e) Rodamin B

37 abra

rodamin B kivételével — mindenütt a Blohincev relációból adódó ω_0^B értékeket használtuk fel, csak ezen értékeknél mutatkozott ugyanis az ábrákon látható viszonylag jó egyezés (ω_0 -nak 0,1 %-os megváltoztatása már lényegesen megváltoztatja a számított görbe menetét). Meg kell jegyeznünk, hogy a mért hatásfokgörbéink stokesi ága nem minden esetben konstans, és ezért $\eta_q(\omega')$ kiszámításához ismernünk kell $\eta_q(\omega)$ értékeit ebben a tartományban. Végeredményben azt mondhatjuk, hogy — bár a mért és számított görbék egyezése nem mindenütt tökéletes — a (4,19) összefüggés is a hatásfok anti-stokesi esésének alátámasztására szolgálhat.

3. Ellenőriztük a (4,18) egyenlet érvényességét is. Az eme formulával számított értékeket $\Delta, 0, 2, 0$ jelekkel és a mért emissziós spektrumokat folytonos vonallal kihuzva a 38. ábrán tüntettük fel. Számításainkat minden esetben az emissziós spektrum ω_0 -nál nagyobb frekvenciák felé eső részére végeztük, mivel a spektrum maximuma a viszonylag nagy intenzitások miatt lényegesen pontosabban mérhető, mint a rövidhullámu része, ezért a számított értékek pontosabbak lehetnek. A számított és mért értékek igen jól egyeznek, lényeges eltérés csupán a spektrum kezdeténél van. Ez az egyezés a (4,18) érvényességét, és ezáltal közvetve a 4.§-ban leírt megfontolások helyességét bizonyítja.

A (4,18) összefüggés kiszámításánál minden esetben a (4,12)-ből meghatározható ω_0^f értékeket használtuk fel, mivel ezek már akkor is megállapíthatók, ha $f/f_{\max}$ -ot a ω_0 -nál nem sokkal nagyobb frekvenciákig ismerjük. A (4,18)



38. obra

alkalmas lehet az emissziós szinkép rövidhullámu részének kiszámítására abban az esetben, amikor ennek mérése a nagymértékű átfedés miatt nehézségekbe ütközik.

12.§. Megjegyzések a mért hatásfokfüggvényekkel kapcsolatban

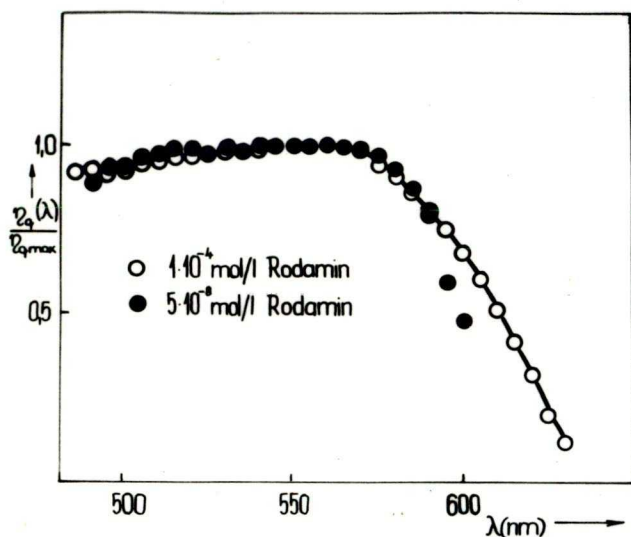
Az előzőkben már rámutattunk arra, hogy bár többen foglalkoztak hatásfokfüggvények meghatározásával, mégsem tudott kialakulni a függvények menetére vonatkozó egységes vélemény, főleg a mérési eredmények különbözősége miatt. Több esetben nem a közvetlen hatásfokmérésekből, hanem közvetve, a (4,1) eredeti Sztjepanov-reláció érvényességéből, továbbá a hatásfok stokesi és anti-stokesi tartományon való azonos mértékű hőmérsékleti függéséből vontak le olyan következtetést, hogy a hatásfok az anti-stokesi spektrumtartományban nem feltétlenül csökken. Ezen eredmények részletes vizsgálatára itt nem térünk ki, és csak KOZMA /48/ munkájára utalunk, amelyben a szerző kimutatja, hogy e módszerek nemcsak kevésbé pontos voltak miatt nem adnak megbízható eredményt, hanem a meggondolások során felhasznált feltételezések sem voltak kellően megalapozottak. A közvetlenül mért hatásfokgörbék közül csak a /47/-ben leírt módszerrel nyertek olyan menetet, amely lényegesen eltér a Vavilov által leírttól. Azt azonban már a 8.§-ban hangsúlyoztuk, hogy - bár a mérés elve helyes -

a szerzők által megadott adatok nem fogadhatók el a mérésnél összehasonlító anyagként használt "lumogén vörös 640" reflexiójának és hatásfokának hullámhossz-függősége miatt.

Az általunk mért és a 25-29. ábrákon feltüntetett görbék a fentieknél lényegesen pontosabb és elvileg is helyesebb módszerrel nyertük. E görbék mindegyike igen erősen csökken az anti-stokesi tartományban, és a csökkenés minden esetben a ν_0 tiszta elektronátmeneti frekvencia közelében kezdődik. Mérési eredményeink összhangban vannak az intézetünkben már korábban végzett hasonló vizsgálatok eredményeivel /15/. Megnyugtatónak látszik a mérések pontosságával kapcsolatban az is, hogy különböző, de azonos működési elvű készülékekkel lényegében azonos eredmények adódtak.

Megkíséreltük a hatásfokméréseket kiterjeszteni az igen kicsiny ($5 \cdot 10^{-8}$ mol/l) festékkoncentrációjú oldatokra is. Annak ellenére, hogy az erre vonatkozó eredményeink még nem tekinthetők olyan pontosságuaknak, mint a nagyobb koncentrációkra vonatkozóak, és valószínűleg még korrekcióra szorulnak, érdemesnek látszik megemlíteni, hogy a hatásfokgörbék menetében nem tapasztaltunk lényeges változást ezen hig oldatoknál sem. Ennek szemléltetésére a 39. ábrán feltüntettük a rodamin B $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l és az $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l koncentrációjú oldatainak $\eta_q(\lambda)/\eta_{qmax}$ görbéit. Hasonló eredményt adtak a fluoreszcein alkoholos oldataira vonatkozó vizsgálataink is.

Az igen kicsiny koncentrációjú oldatokra is kiterjesz-



39.0 ábra

tett vizsgálataink szerint a fluoreszcencia-jellemzők, nevezetesen az abszorpciós spektrum, az emissziós spektrum, a hatásfok – és a csillapodási idő is /50/ – független a fenti rendszerek esetében a

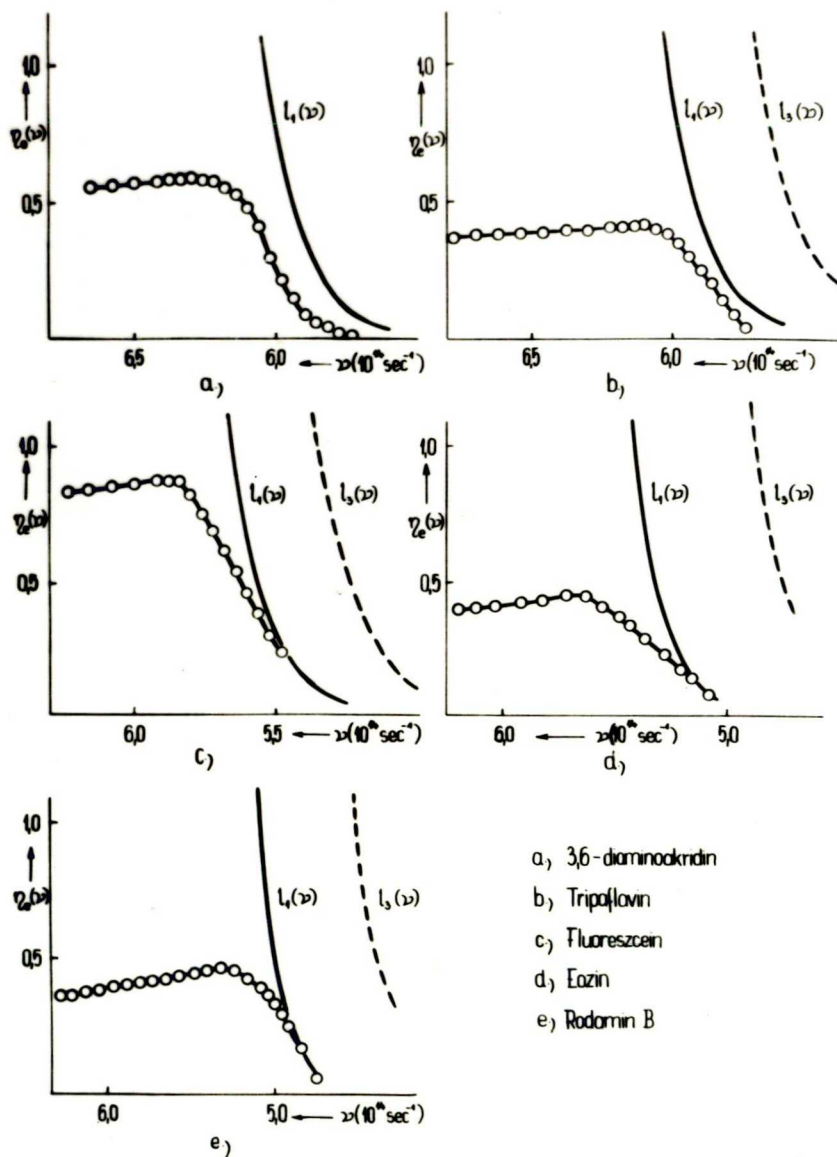
koncentrációtól. Ez önmagában véve is cáfolja egyes szerzők ama nézetét, hogy a hatásfokfüggvény anti-stokesi esését a vizsgált rendszerek nagy koncentrációja miatt jelenlévő dimerek okozzák. Ilyen tág koncentráció-tartományban ugyanis az asszociációfok jelentős változása lenne várható, ami az abszorpciós spektrumban feltétlenül észrevehető változást okozna, mint ahogyan ez pl. a rodamin B vizes oldatainál már az $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l koncentráció-tartományban be is következik.

Az 5.8-ban már rámutattunk arra, hogy az abszorpciós spektrum hosszuhullámu ágának igen meredek esése miatt (1. 14. ábra) a hatásfokcsökkenés nem értelmezhető a Sztjepanov által feltételezett, az egész spektrumtartományban konstans intenzitású inaktív abszorpcióval sem. Végeredményben tehát arra a következtetésre jutottunk – összhangban a /19/-ben foglaltakkal – hogy az $\eta_q(\lambda)/\eta_{qmax}$ erős csökkenése az anti-stokesi spektrumtartományban a lumineszkáló centru-

mokhoz rendelhető folyamatokra, és pedig az alapállapot al-nívói közti inaktív abszorpcióra vezethető vissza, de az inaktív abszorpciós koefficiens hullámhossztól függő.

13.§. Az energiahatásfokra vonatkozó korlátfüggvények érvényességéről

A 6.§-ban tárgyalt (6,14) és (6,28) összefüggésekkel adott, $l_1(\omega)$ és $l_3(\omega)$ korlátfüggvényekre végzett számításaink eredményeit a 40. a-e. ábrán tüntettük fel, a megfelelő oldatok mért $\eta_e(\omega)$ energiahatásfokával együtt. Az $l_1(\omega)$ és $l_3(\omega)$ függvények számításával kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy a (6,14)- és (6,15)-ben szereplő $\Delta\omega$ -t, a gerjesztő sáv félértékszélességét minden esetben 10^{13}sec^{-1} -nek választottuk; ez a kísérletileg vizsgált tartományban alkalmazott gerjesztő fény átlagos félértékszélességének felel meg. A (6,14)-ben ω_0 -értékét a (6,15) formula segítségével határoztuk meg, ω_0 -ra minden esetben az emissziós spektrum maximumához tartozó frekvenciához közeli érték adódott. A (6,28) egyenlettel adott $l_3(\omega)$ értékeinek kiszámítása több rendszer esetében először most történt meg. A számításokkal kapcsolatban ugyanis igen nagy nehézséget jelent az, hogy ismernünk kell az abszorpciós szinképet a maximumától igen messze eső hullámhosszu részen. Méréseinket ezért a szokásosnál lényegesen nagyobb hullámhossz-tartományra kiterjesztettük.



40. ábra

A 40. ábrán látható, hogy a mért $\eta_e(\nu)$ energiahatásfok minden esetben a számított $l_1(\nu)$, ill. $l_3(\nu)$ korlát alatt marad.

III. 14. §. Összefoglalás

A disszertáció az abszorpciós és emissziós szinképek és a hatásfok között felállított elméleti összefüggések kísérleti ellenőrzésével, valamint a hatásfok felső korlátjára vonatkozó termodinamikai megfontolások kritikai áttekintésével foglalkozik. Célja az eddigi kísérleti és elméleti eredmények összefoglalásával választ adni a hatásfok-függvény anti-stokesi menetével kapcsolatban felmerült egyes kérdésekre. Vizsgálataink eredményét a következőkben foglalhatjuk össze.

1. A hatásfokra vonatkozó eddigi kísérleti eredmények és a hatásfok meghatározására szolgáló mérési módszerek áttekintése során rámutattunk az egyes módszerek hiányosságaira, a mért hatásfok-értékek lehetséges hibáira, valamint arra, hogy olyan hatásfok-függvényeket, amelyek az anti-stokesi tartományban nem mutatják az általában tapasztalt csökkenést, csak elvileg is kifogásolható módszerrel nyertek.

2. Fotoelektromos módszerekkel (7. és 8. §) meghatároztuk a 3,6-diaminoakridin, tripaflavin, fluoreszcein, eozin és rodamin B (különböző koncentrációju) alkoholos, ill. alkoholos-vizes oldatainak abszorpciós és emissziós spektrumát szobahőmérsékleten, valamint a fenti rendszerek relatív hatásfok-függvényét és abszolút kvantumhatásfokát.

3. Az abszorpciós szinkép, emissziós szinkép és hatás-

fok közötti kapcsolatot leíró módosított Sztjepanov-összefüggés és a Blohincev-féle relációból nyert un. szimmetria-relációk felhasználásával számításokat végeztünk a hatásfokra és az emissziós spektrum rövidhullámu ágára vonatkozóan. Rámutatunk arra, hogy a kísérleti adatok és a számított értékek egyezése az elméleti eredmények helyessége mellett a hatásfok-függvény anti-stokesi esését is bizonyítja.

4. Kritikailag taglaljuk a lumineszkáló rendszerek hatásfokára vonatkozó termodinamikai megfontolásokat, rámutatunk az egyes megfontolásoknál felmerülő problémákra és hibákra, és ellenőriztük Budó és Ketskeméty által nyert korlátfüggvények teljesülését az általunk kísérletileg vizsgált rendszerek esetében.

5. A nagy ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) és kicsiny ($5 \cdot 10^{-8}$ mol/l) festék-koncentrációju oldatok abszorpció, emissziós spektrumának, valamint hatásfok-függvényének kielégítő egyezéséből arra a következtetésre jutunk, hogy az anti-stokesi hatásfokcsökést nem, vagy legalábbis nem teljes mértékben okozhatja az oldatban jelenlévő dimérek abszorpciója. Az oldataink abszorpció spektrumát a maximumtól távoli hosszuhullámu tartományban is meghatároztuk. Az abszorpció spektrumnak ebben a tartományban való igen meredek esését sikerült kimutatnunk, amiből azt a következtetést vonjuk le, hogy az inaktív abszorpció Sztjepanov által feltételezett konstans volta nem áll fenn.

Ez a disszertáció a József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézetében készült. Ezen a helyen is megköszönöm Dr. BUDÓ ÁGOSTON akadémikus, egyetemi tanárnak, az intézet igazgatójának értékes tanácsait, és Dr. KEPSKEMÉTY ISTVÁN egyetemi tanárnak a vizsgálatok során felmerült kísérleti és elméleti problémák megoldásához nyújtott segítségét, valamint az értekezés összeállításakor és átnézésekor adott hasznos megjegyzéseit.

I r o d a l o m

- /1/ Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen,
Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
- /2/ Ljovsin, V.L.: Polyékony és szilárd anyagok fotolumi-
neszcenciája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956.
- /3/ Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung., 2, 207 (1957).
- /4/ Budó Á.: Magyar Fizikai Folyóirat, 9, 269 (1961).
- /5/ Vavilov, S.J.: Z. Physics, 42, 311 (1927).
- /6/ Landau, L.: J. Physics (USSR), 10, 503 (1946).
- /7/ Mazurenko, Ju.T.: Opt. i Szpektr., 18, 49 (1965).
- /8/ Ketskeméty I.: Doktori disszertáció, 1963.
- /9/ Ljovsin, V.L., I.S. Lonskaya: Optics and Spectroscopy,
11, 148 (1961).
- /10/ Döller, E., Th. Förster: Z. Phys. Chem. Neue Folge,
31, 274 (1962).
- /11/ Lommel, E.: Wied. Ann. 3, 113, 251 (1878).
- /12/ Ketskeméty, I., L. Szalay, Z. Várkonyi: Acta Phys. et
Chem. Szeged, 11, 15 (1965).
- /13/ Bilot, L.J., A.Kawski: Acta Phys. Polon., 22, 289 (1962).
- /14/ Blohincev, D.: J. Physics USSR, 1, 117 (1939).
- /15/ Horvai R.: Kandidátusi értekezés, 1967.
- /16/ Solomin, S.S.: DAN SzSzsZR, 31, 741 (1941).
- /17/ Aljencev, M.N.: Doktori disszertáció, 1958.
- /18/ Kozma, L., J. Hevesi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem.,
Szeged, 10, 80 (1964).

- /19/ Hevesi, J., L. Kozma: Opt. i Szpektr., 19, 434 (1965).
- /20/ Török M.: Egyetemi doktori disszertáció, 1967.
- /21/ Boriszevics, N.A.: Acta Phys. et Chem., Szeged, 10,
9 (1964).
- /22/ Gurinovics, G.P., E.K. Kruglik, A.N. Szevcsenko: DAN
SzSzsZR, 167, 1269 (1966).
- /23/ Sztjepanov, B.J.: Izv. AN SzSzsZR, 22, 1367 (1958).
- /24/ Planck, M.: Vorl. über die Theorie der Wärmestrahlung,
J. Barth, Leipzig, 1921.
- /25/ Szalay L., Hevesi J., Kozma L.: Magyar Fizikai Polyóirat,
13, 157 (1965).
- /26/ Aljencev, M.N., L.A. Pohomlicseva: Izv. AN SzSzsZR, 22,
1377 (1958).
- /27/ Dombi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma: Acta Phys. et Chem.,
Szeged, 10, 15 (1964).
- /28/ Budó, A.: Acta Phys. Hung. (megjelenés alatt).
- /29/ Sztjepanov, B.I.: Ljumeszcencija szlozsnuh molekul,
Izd. AN BSzSzsZR, Minszk, 1955.
- /30/ Sztjepanov, B.I., V.P. Gribkovszkij: Vvegyényie v tyeoriju
ljumeszcencii, Izd. AN BSzSzsZR, Minszk, 1963.
- /31/ Sztjepanov, B.I.: Izv. AN SzSzsZR, 20 493 (1956).
- /32/ Pringsheim, P.: J. Phys., 10 495 (1946).
- /33/ Vavilov, S.: J. Phys., 10, 499 (1946).
- /34/ Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged,
11, 77 (1965).
- /35/ Budó, A., I. Ketskeméty: Preprinte of International
Conference on Luminescence, Budapest, 1966.

- /36/ Ketskeméty I.: Előadás, Stuttgart, 1966.
- /37/ Planck, M.: Annalens d. Phys., 1, 69 (1900).
- /38/ Prigogine, I.: Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Sprienfield. III. C.C. Thomas, 1955.
- /39/ Glowacki, J.: Acta Phys. Polon, 32, 767 (1967).
- /40/ Mátrai T.: Gyakorlati spektroszkópia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.
- /41/ Dombi J.: Kandidátusi értekezés, 1967.
- /42/ Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: Acta Phys. et Chem., Szeged, 2, 17 (1961).
- /43/ Ladenburg, E.: Zs. Phys., 5, 525 (1904).
- /44/ Jablonski, A.: Acta Phys. Polon, 2, 97 (1933).
- /45/ Drabent, R., D. Frackowiak: Acta Phys. Polon, 14, 447 (1955).
- /46/ Tumerman, L.A.: Trudü FIAN, 1, 77 (1938).
- /47/ Gurinovics, G.P.: Zs. priklad. szpektr., 4, 177 (1965).
- /48/ Kozma L.: Kandidátusi értekezés, 1968.
- /49/ Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, L. Kozma: Acta Phys. et Chem., Szeged, 2, 88 (1961).
- /50/ Szalma I.: Egyetemi doktori disszertáció, 1968.

